

# مبادئ الكيمياء الضوئية



أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم  
جامعة الأزهر

دار النشر للجامعات





مبادئ

الكيمياء الضوئية

بطاقة فهرسة  
فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية  
إدارة الشؤون الفنية

واصل، محمد مجدي  
مبادئ الكيمياء الضوئية / أ.د. محمد مجدي واصل - ط 1 - القاهرة:  
دار النشر للجامعات، 2009.  
160 ص، 24 سم  
تدمك 1 259 316 977  
1 - الكيمياء الضوئية  
أ - العنوان

541.35

سنة الإصدار: 1430 هـ - 2009 م

حقوق الطبع: محفوظة للناسر

الناسر: دار النشر للجامعات

رقم الإيداع: 2771 / 2008 م

الترقيم الدولي: I.S.B.N: 977 - 316 - 259 - 1

الكود: 2 / 206

تخدير:

لا يجوز نسخ أو استعمال أي جزء من هذا الكتاب  
بأي شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من الوسائل  
(المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد مستقبلاً)  
سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أشرطة أو أقراص  
أو حفظ المعلومات واسترجاعها دون إذن كتابي من  
الناسر.



دار النشر للجامعات

ص.ب (130 محمد فريد) القاهرة 11518

ت: 26347976 - 26321753 ف: 26440094

E-mail: darannshr@link.net

# مبادئ الكيمياء الضوئية

أ.د. محمد مجدي واصل  
أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم  
جامعة الأزهر



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الإهداء

إلى روح أبي وأمي .....

إلى زوجتي وأولادي .....

إلى أحفادي .....

( نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان )

إلى كل الباحثين والدارسين .....

في مصر والعالم العربي .....

أ . د . محمد مجدي واصل

## المقدمة

تطلق تسمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على التفاعلات التي تجرى تحت تأثير ضوئي، وبعبارة أدق فإن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها، فتدخل إلى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيسية كالضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية، أو نادرًا ما تستخدم الأشعة تحت الحمراء وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق في الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة على حد سواء .

والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدًا إذ تنتمي إليها تفاعلات التمثيل الضوئي للكربوهيدرات والتي تقوم بها النباتات تحت تأثير أشعة الشمس كما تدخل في عددها التفاعلات التي تستند إليها عملية التصوير الضوئي والظواهر الضيائية وضوء الألوان وغيرها .

وتختلف التفاعلات الكيميائية الضوئية من حيث الطبيعة الكيميائية إذ يمكن أن تحدث تحت تأثير الضوء مثل تفاعلات التحليق للفوسفجين وكلوريد الهيدروجين وتفكيك فوق أكسيد الهيدروجين والأكسدة وغيرها .

ويتلخص التأثير الكيميائي الضوئي بضوء في أن ذرات أو جزيئات المادة المتفاعلة تُثار عند امتصاصها كميات ضوئية، أي إن طاقتها الداخلية

تزداد، وخاصة ذلك الشكل منها الذي يؤثر على سير التفاعل المطلوب أو يسبب ذلك في بعض الحالات تفكك الجزيئات .

ونجد أن أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية هي بلا شك تفاعلات التمثيل الضوئي التي تجرى في النباتات . ولقد أثبت العلماء أن تخليق الكربوهيدرات من غاز الكربون والماء يتم في النباتات على حساب الطاقة الشمسية التي تمتصها وأن قانون الحفز للطاقة ينطبق تمامًا على هذه العملية . ولا تقتصر أبدًا أهمية التفاعلات الكيميائية الضوئية على أنواع التفاعلات التي ذكرناها فهناك عدد من التفاعلات الكيميائية الضوئية تستخدم في الصناعات الكيميائية، وأهم قضية في المستقبل هي إمكانية التطبيق التكنيكي للتفاعلات الكيميائية الضوئية في صناعة الطاقة بغية الاستفادة من كافة الأشعة الشمسية .

ومما لا شك فيه أن المكتبة العربية تفتقد إلى هذا الموضوع وهو الكيمياء الضوئية وهذا ما شجعنا على القيام بهذا العمل بغية سد هذا العجز في المكتبة العربية .

ويحتوي الكتاب على عدة أبواب وهي : " مبادئ الكيمياء الضوئية - منحنيات الطاقة الكامنة - الكيمياء الضوئية التجريبية - تفاعلات الكيمياء الضوئية لبعض المركبات - مراجعة عامة للكيمياء الضوئية - أمثلة محلولة في الكيمياء الضوئية - أسئلة عامة في الكيمياء الضوئية " .



بالإضافة إلى قائمة كبيرة للمصطلحات العلمية الخاصة بهذا المجال وكذلك مجموعة كبيرة من التدريبات سواء الأمثلة المحلولة أو الأسئلة.

وأسأل الله العلي القدير رب العرش العظيم أن يوفقنا إلى ما فيه الخير دائماً، وأتمنى أن أكون قد وفّقت في وضع هذا العلم بصورة نرضى عنها وأن ينتفع به طلابنا الدارسين له والباحثين فيه .

**والله ولي التوفيق ..**

**أ.د. محمد مجدي واصل**







# الباب الأول

## مبادئ الكيمياء الضوئية

الكيمياء الضوئية Photochemistry :

علمنا من قبل أن التفاعلات الحرارية تحصل على طاقات التنشيط نتيجة التصادم العشوائي المتتابع بين الجزيئات. وهذه التفاعلات تحدث فقط عندما يصاحبها نقص في الطاقة الحرة (Free energy) ، أي إن هذه التفاعلات تعتبر تلقائية (spontaneous reactions).

وأما التفاعلات غير التلقائية (non-spontaneous reactions)، فهي التي تصاحبها زيادة في الطاقة الحرة ، فلا تحدث بالتنشيط الحراري فقط.

وهناك طريقة أخرى لاكتساب الجزيئات المتفاعلة لطاقة التنشيط، وذلك نتيجة امتصاصها لفوتونات الضوء أي امتصاصها طاقة كهرومغناطيسية في المناطق فوق البنفسجية أو المرئية من الطيف، ويطلق على هذه التفاعلات: التفاعلات الكيميائية الضوئية.

ونجد أنه يمكن للضوء الممتص أن يؤثر في سرعة التفاعل الكيميائي إلى حد كبير بحيث يؤدي إلى التغير الكيميائي تحت ظروف مواتية لا يوفرها التنشيط الحراري، إضافة إلى ذلك فإن الضوء يستخدم في إحداث التغيرات الكيميائية للتفاعلات غير التلقائية .



وبينما يكون سلوك الضوء في التفاعلات التلقائية كمحفز فقط لإحداث التغير الكيميائي، فإن سلوكه في التفاعلات غير التلقائية ينحصر في تغيير الطاقة الحرة للمواد المتفاعلة حتى يصبح التغير في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) للتفاعل كمية سالبة.

ومن الأمثلة على ذلك تحضير الأوزون ( $O_3$ ) من الأوكسجين وتفكك الأمونيا، وعملية التمثيل الضوئي في النباتات، وفيها يتحد الماء مع ثنائي أوكسيد الكربون ( $CO_2$ ) بفعل ضوء الشمس ومساعدة المادة الخضراء (الكلوروفيل)، لتكوين مواد كربوهيدراتية وأوكسجين.

وهذه العملية غير تلقائية ولذا فعند حجب الضوء عنها تنعكس هذه العملية وتبدأ عملية تلقائية وهي أكسدة المواد الكربوهيدراتية إلى ماء وثنائي أوكسيد الكربون مع تحرير الطاقة المتجمعة من أشعة الشمس.

ولقد بدأ ازدهار علم الأطياف للأشعة فوق البنفسجية عند منتصف القرن التاسع عشر حين أثبت العالم لامبرت (Lambert) بأن لامتصاص الضوء ذي الطول الموجي الواحد (ضوء مونوكروماتي) أي ضوء وحيد اللون (Monochromatic light) علاقة أسية مع سمك الوسط الماص للضوء، كما يتضح في المعادلة (1)

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (1)$$

حيث  $I_0$  تمثل شدة الضوء الساقط.  $I$  تمثل شدة الضوء الخارج من مسافة تبعد ( $x$ ) سم من منطقة سقوطه. و  $x$  هو سمك الوسط الماص للضوء.

(a) هو ثابت خاص بالمادة الماصة والطول الموجي للضوء الممتص ويعرف بمعامل الامتصاص (absorption coefficient).



وبعد فترة زمنية قصيرة وجد العالم بير (Beer)، نتيجة الدراسات التي أجراها على المحاليل، أن شدة حزمة من ضوء مونوكروماتي تتناقص أسياً كلما زاد تركيز المادة الماصة للضوء، كما في المعادلة التالية:

$$I = I_0 e^{-\bar{a} c} \quad (2)$$

حيث (c) تمثل تركيز المادة الماصة للضوء.

و  $\bar{a}$  ثابت.

وبضم المعادلتين (1) و (2) يتحصل على قانون لامبرت - بير، كما بالمعادلة التالية :

$$I = I_0 e^{-E c x} \quad (3)$$

تمثل هنا (c) تركيز المادة الماصة للضوء بوحدات المول/لتر.

(E) معامل الامتصاص المولاري (Molar absorption coefficient) (لتر/مول - سم) للجزيئة لطول موجي معين. وبالإمكان كتابة المعادلة (3) كما يلي :

$$106 \frac{I_0}{I} = E c x = A \quad (4)$$

حيث A تعرف بالامتصاصية (absorbance).

ويمكن معرفة مقدار الضوء الممتص،  $I_a$ ، من قبل المحاليل أو الغازات، وذلك من معرفة شدة الضوء الساقط،  $I_0$ ، وشدة الضوء الخارج،  $I$ ، حيث :

$$I_a = I_0 (1 - e^{-E c x}) \quad (5)$$

تبين مما سبق أن التغيرات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجة لامتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء. ويؤدي هذا الامتصاص في الحقيقة إلى انتقال إلكتروني من مستوى طاقة ( $E_1$ ) إلى مستوى طاقة أعلى ( $E_2$ ).

وبذلك تنتج جزيئة مهيجة إلكترونيًا (Electronically Excited Molecule).  
تتناسب الطاقة التي اكتسبتها الجزيئة والبالغة  $\Delta E = E_2 - E_1$ ، طردياً مع تردد  
الضوء الممتص وعكسياً مع طوله الموجي كما في المعادلة (6).

$$\Delta E = h \gamma = hc/\lambda \quad (6)$$

حيث  $\Delta E$  طاقة الجزيئة الواحدة بوحدات الجول.

$h$  هو ثابت بلانك ( $10 \times 6.62 \times 10^{-34}$  جول ثانية)،  $\gamma$  تردد الضوء  
الممتص (ثا<sup>-1</sup>).

$\lambda$  هو الطول الموجي للضوء (نانومتر nm).

( $c$ ) هو سرعة الضوء ( $10 \times 3.00 \times 10^8$  متر/ثا).

ويعبر عن موقع الامتصاص في الأطياف الإلكترونية بالطول الموجي

للضوء الممتص، أو بالعدد الموجي ( $\bar{\gamma}$ ) والذي يساوي  $\frac{1}{\lambda}$ .

ووجد أن المول الواحد من الفوتونات يحتوي على عدد أفوجادرو

( $6.02 \times 10^{23}$ ) من الفوتونات، ويطلب على طاقة المول الواحد من الفوتونات  
بالإينشتاين (Einstein).

أي إن الإينشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسبها عدد

أفوجادرو من الجزيئات عند امتصاص كل جزيئة فيه لفوتون واحد من الأشعة وبما

أن المعادلة (6) تعطي مقدار الطاقة التي اكتسبتها جزيئة واحدة نتيجة امتصاصها  
لفوتون واحد من الإشعاع.

لذا فإن مقدار الطاقة في الإينشتاين الواحد من الإشعاع يساوي:

$$E = Nch / \lambda \quad (7)$$

حيث  $E$  تمثل طاقة الإينشتاين الواحد.



و (N) عدد أفوجادرو .

ومن قيمة الطول الموجي ( $\lambda$ ) للضوء المستخدم يمكن الحصول على طاقة الإينشتاين الواحد لذلك الضوء .

إن مقدار الطاقة الممتصة لإينشتاين واحد من ضوء طول موجته يساوي 500nm تقدر بـ 238 كيلو جول/مول. بينما يكافئ امتصاص إينشتاين واحد من ضوء طول موجته 300nm إلى 395.8 كيلو جول/مول.

ومما تمتاز به التفاعلات الكيميائية الضوئية أنها على درجة عالية من الانتقائية (selectivity). وترجع هذه الانتقائية العالية إلى طبيعة امتصاص الضوء التي تسمح بتجهيز الطاقة إلى روابط معينة في جزيء أو جزيئات معينة بوجود جزيئات أخرى لا تمتص الضوء.

وهذا يعني أنه بالإمكان إثارة رابطة معينة أو مجموعة معينة في جزيئة، وذلك باختيار تردد ملائم من الضوء أو إمكان إثارة جزيئات معينة، كجزيئات المذاب، بحيث تكون ماصة للضوء بوجود جزيئات أخرى، كجزيئات المذيب، التي لا تمتص الضوء في تلك المنطقة من الطيف.

ومن النواحي الأخرى التي تختلف فيها التفاعلات الكيميائية الضوئية عن التفاعلات الحرارية، هي أن سرعة التفاعلات الأخيرة تعتمد على درجة حرارة التفاعل، بينما تعتمد سرعة التفاعلات الكيميائية الضوئية على شدة الضوء (عدد الفوتونات / سم<sup>2</sup> - ثا) المستخدم.

كما أن الزيادة الملاحظة أحياناً في سرعة التفاعل الكيميائي الضوئي بإزدياد درجة الحرارة هي في الحقيقة ناتجة عن تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعلات حرارية تلي عملية التنشيط الضوئي.

## القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية:

### First and Second Law of Photochemistry

أولاً : القانون الأول في الكيمياء الضوئية :

وينص القانون الأول الذي صيغ نتيجة أبحاث كل من العالمين جروثوس (Grothus)، ودريبر (Draper)، على أن الضوء الممتص من قبل الجزيئة فقط يمكن أن يؤثر في إحداث التغير الكيميائي الضوئي في تلك الجزيئة. والسؤال الذي يمكن أن يطرح الآن هو: هل كل الضوء الممتص من قبل الجزيئة، في جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية، سوف يؤدي إلى تغير كيميائي؟ الجواب على ذلك هو بالنفي. وهذا يرجع إلى أن جزء من الضوء الممتص يمكن أن يؤدي إلى حدوث التغير الكيميائي، بينما الجزء الآخر منه يتبدد على هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة، كما سيتضح ذلك فيما بعد.

ثانياً : القانون الثاني في الكيمياء الضوئية:

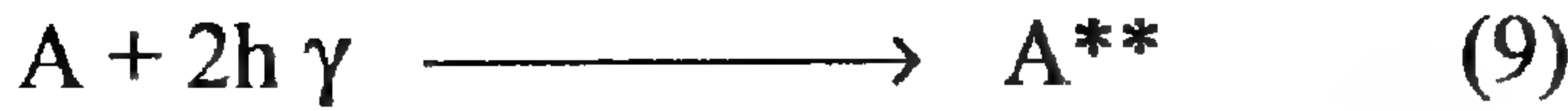
ويطلق عليه أحياناً بقانون شتارك-إينشتاين Stark-Einstein أو قانون إينشتاين للتكافؤ الكيميائي الضوئي (Einstein law of photochemical equivalent) على أن كل فوتون من الضوء الممتص يؤدي إلى تهيج جزيئة واحدة فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي، كما هو مبين في المعادلة التالية :



حيث  $A_0$  هي جزيئة مهيجة لامتصاصها فوتون واحد من الضوء  $(h \gamma)$ . وهناك استثناء لهذا القانون وهو امتصاص فوتونين من قبل جزيئة واحدة في حالة



استخدام ضوء ذا شدةٍ عاليةٍ جدًا مثل أشعة ليزر :



## العمليات الكيميائية الضوئية : Photochemical Processes

يمكن تقسيم العمليات التي تحدث خلال تفاعل كيميائي ضوئي إلى مجموعتين :

### أولاً : العمليات الأولية : Primary processes

تشمل عملية الامتصاص التي تؤدي إلى الحالة المهيجة إلكترونياً والعمليات التي تتضمن هذه الحالة المهيجة إلكترونياً، مثل عمليات تبديد طاقة التهيج أو عمليات التحول الكيميائي للجزيئة المهيجة، وتنتهي باختفاء الجزيئة أو تحولها إلى حالة غير فعالة.

### ثانياً : العمليات الثانوية (Secondary processes) :

تشمل هذه العمليات التفاعلات الحرارية لمختلف الفصائل الكيميائية، كالجذور الحرة أو المركبات غير المستقرة، الناتجة من العمليات الأولية.

### منتوج الكم Quantum Yield :

استناداً إلى القانون الثاني في الكيمياء الضوئية يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة 1:1 ، أي اختفاء جزيئة متفاعلة واحدة، أو تكون جزيئة واحدة من الناتج، لكل فوتون ممتص.

ولقد طبق هذا القانون على تفاعلات عديدة فأظهرت النتائج وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي يؤدي امتصاص الفوتون الواحد فيها إلى تفاعل

جزيء واحد لإعطاء جزيء واحد فقط من ناتج التفاعل.

بينما أظهرت نتائج التفاعلات الكيميائية الضوئية الأخرى حدوث تفاعل أكثر من جزيئة واحدة لكل فوتون ممتص (بسبب تحفيز الجزيء النشط)، أو الجذور الناتجة، لسلسلة من التفاعلات الحرارية للمواد المتفاعلة.

ويمكن ذلك في تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص، بسبب عمليات الأحمال والتفاعلات الحرارية التي تعيد قسماً من الجزيئات المهيجة إلى حالتها الأساسية (Ground state).

وفي بعض التفاعلات الكيميائية الضوئية تكون عمليات الأحمال والتفاعلات الحرارية بكفاءة بحيث تؤدي إلى رجوع جميع الجزيئات المهيجة والجذور الحرة الناتجة منها إلى الحالة الأساسية (أي حالة المواد المتفاعلة).

يتضح مما تقدم بأن كفاءة التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل لآخر اعتماداً على المادة المتفاعلة والظروف التي تجرى فيها التفاعلات.

لذا ولأجل التعبير عن العلاقة بين عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) وعدد الفوتونات الممتصة في مدة زمنية معينة فقد أدخل المصطلح منتج الكم أو كفاءة التفاعل الذي يرمز له بـ  $\Phi$ .

ويعرف منتج الكم ( $\Phi$ ) لأي تفاعل كيميائي بعدد الجزيئات المتفاعلة، أو المتكونة، لكل فوتون ممتص من الضوء المستخدم أي إن :

$$\Phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في الزمن نفسه}} \quad (10)$$

أو

$$\Phi = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة (أو الناتجة) في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الأيونات الممتصة في الزمن نفسه}} \quad (11)$$



ويمكن التعبير عن بسط ومقام المعادلة السابقة لسرعة التفاعل الكيميائي وسرعة امتصاص الضوء على التوالي، وعليه تصبح المعادلة السابقة كما يلي:

$$\phi = \frac{\text{سرعة التفاعل الكيميائي}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \quad (12)$$

وتتراوح قيمة  $\phi$  من صفر إلى حوالي مليون في عملية اتحاد  $\text{Cl}_2$  مع  $\text{H}_2$  ضوئياً.

وتكمن أهمية معرفة منتج الكم لتفاعل كيميائي ضوئي في أنها تعطي معلومات عن العمليات التي يعانها الجزء المنشط وتفيد في تعيين ميكانية التفاعل. وتتبع بعض الطرق التحليلية لقياس عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة في مدة زمنية معينة. أما عدد الفوتونات الممتصة في المدة الزمنية نفسها (أي شدة الضوء الممتص) فيقاس باستعمال الأكتينوميتر (Actinometer).

وقد تقاس الشدة المطلقة للضوء المار في محلول مادة أو مواد باستعمال جهاز ثرموبایل (Thermopile) ويسمى الأكتينوميتر عندئذ بالفيزيائي (Physical Actinometer).

أو يكون أكتينوميتر كيميائي، حيث يقدر بواسطته عدد الفوتونات الممتصة في فترة زمنية معينة، وذلك من تعيين مقدار التغير الحادث في تفاعل كيميائي آخر سبق.

مثال :

شعت عينة من بخار الأسيتون باستخدام ضوء مونوكروماتي طول موجته 313nm فأدت إلى التفاعل الكيميائي الضوئي التالي:



فإذا علمت أن بخار الأسيتون يمتص 91.5% من الضوء الساقط وأن حجم خلية التفاعل 59 سم<sup>3</sup> والضغط الابتدائي 766.3 تورًا [(1) طور يساوي (133.322) نيوتن على المتر المربع] ودرجة الحرارة التي أجري فيها التفاعل 56.7 م وأن شدة (طاقة) الضوء الساقط هي  $48.1 \times 10^{-4}$  جولاً بالثانية. وبعد مرور (7) ساعات، من التشعيع وجد أن ضغط خليط التفاعل قد أصبح 783.2 تور. احسب منتج الكم.

**الحل :**

لحساب منتج الكم يجب معرفة عدد المولات المتفاعلة وعدد الإينشتاينات الممتصة. تحسب عدد المولات كما يلي:

الزيادة في الضغط =  $783.2 - 766.3 = 16.9$  تورًا وتمثل هذه الزيادة ضغط الأسيتون المتفاعل.

إن عدد المولات المتفاعلة هي :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(16.9/760) \times (0.059)}{0.082 \times 329.86}$$

أما عدد الإينشتاينات الممتصة فيمكن معرفتها من معدل امتصاص الطاقة في فترة زمنية معينة وطاقة الإينشتاين، كما يلي :

$$E_{in} = \frac{hc}{\lambda} N$$

$$E_{in} = \frac{(6.62 \times 10^{-34} \text{ JB})(3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})(6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{3.13 \times 10^{-7}}$$

$$E_{in} = 38.197 \times 10^4 \text{ J/ mole}$$



بما أن عدد الإينشتاينات الممتصة

$$\frac{\text{معدل امتصاص الطاقة} \times \text{الزمن (ثانية)}}{\text{طاقة الإينشتاين}} =$$

$$\frac{(25200)(0.915)(48.1 \times 10^{-4})}{38.197 \times 10^{-4}} =$$

$$2.9 \times 10^{-4} =$$

$$\phi = \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة}}{\text{عدد الإينشتاينات الممتصة}} \quad \therefore \text{منتوج الكم } \phi \text{ يساوي}$$

$$= \frac{4.85 \times 10^{-5}}{2.9 \times 10^{-4}} = 0.17$$

\* \* \*





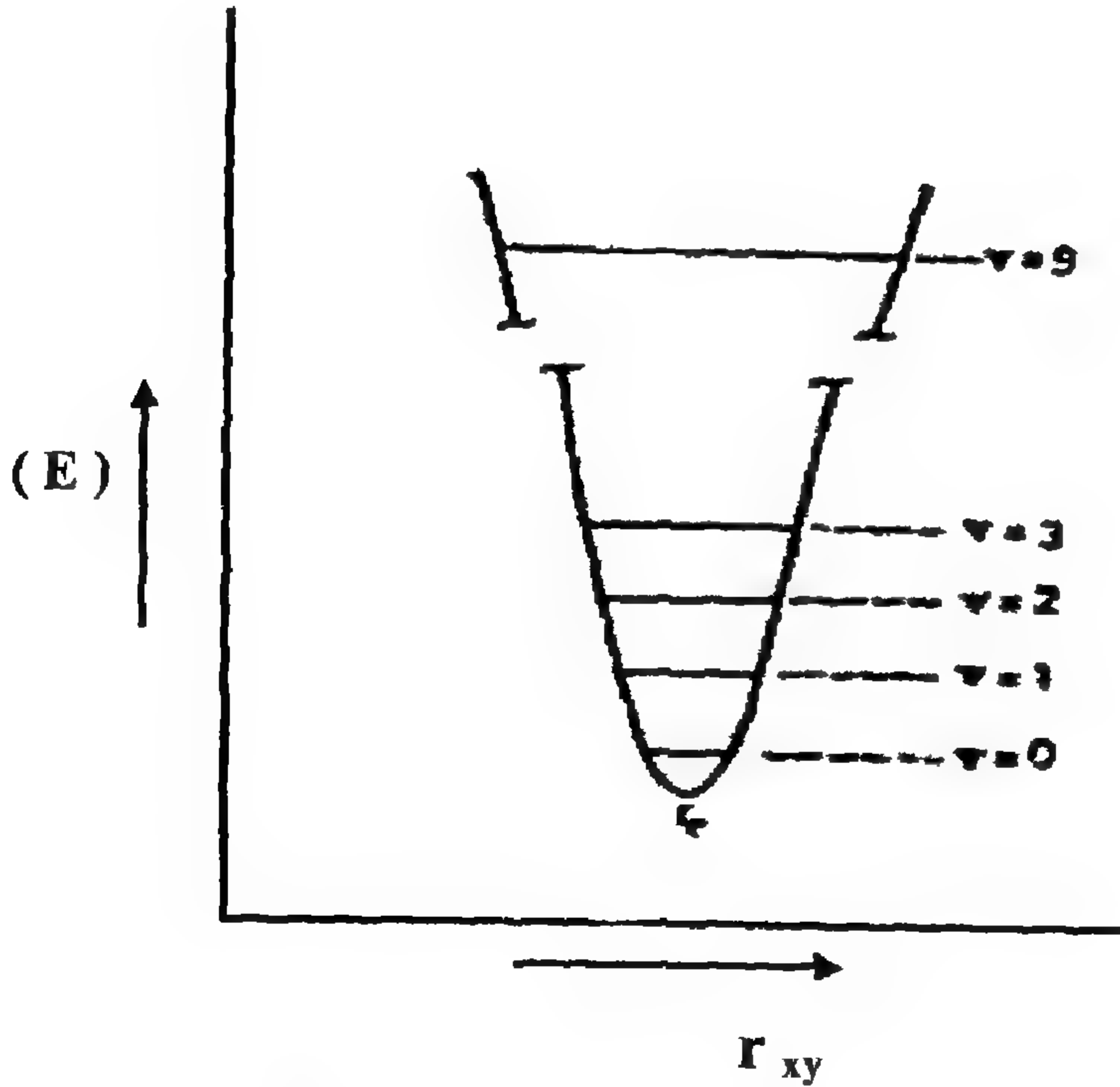
## الباب الثاني

### منحنيات الطاقة الكامنة

#### Potential Energy Curves

يعطي رسم الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (diatomic) ( $xy$ ) مقابل المسافة (internuclear distance) بين النواتين ( $r_{xy}$ ) منحنيًا يعرف بمنحني الطاقة الكامنة.

فإذا افترض أن الحركة الاهتزازية (Vibrational motion) للنواتين كما هو الحال في مهتز توافقي (Harmonic oscillator) فإن منحني الطاقة الكامنة يكون في مثل هذه الحالة، على هيئة منحني قطع مكافئ (Parabola) كما في الشكل التالي :



مستويات الطاقة لجزيئة ثنائية الذرة ( $xy$ )، على اعتبارها مهتز توافقي

وتحسب الطاقة الكامنة (Potential Energy) في حالة المهتز التوافقي،  
بدلالة المسافة من المعادلة التالية :

$$P.E = \frac{1}{2} k r^2 \quad (13)$$

حيث  $r$  هو  $| r - r_e |$  أي إن التغير الحادث في المسافة بين النواتين عن قيمتها في حالة التوازن ( $r_e$ ) و  $k$  ثابت القوة (Force Constant).

ولقد أظهر حل معادلة شرويدنجر أنه يمكن التعبير عن طاقة المهتز التوافقي بالمعادلة التالية :

$$E_v = h \gamma \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

حيث  $v$  عدد كم الاهتزاز (Vibrational Quantum No.) يأخذ أعداداً صحيحة 0 ، 1 ، 2 .. إلخ.

$\gamma$  تردد الاهتزاز للمهتز الكلاسيكي .

و  $h$  ثابت بلانك.

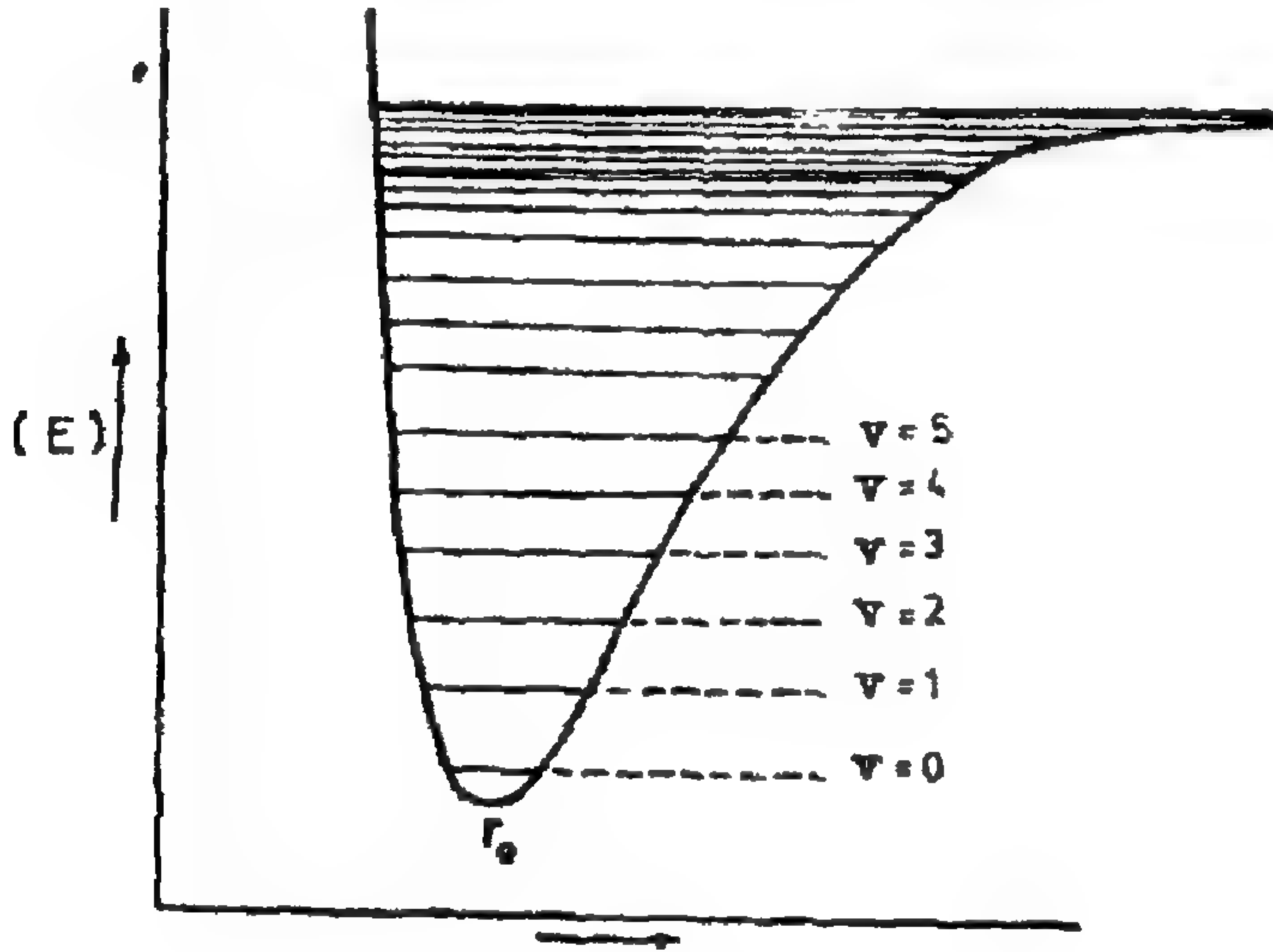
ويتضح من نتائج حل معادلة شرويدنجر للمهتز التوافقي أن مستويات الطاقة الاهتزازية الواقعة فوق مستوى الاهتزاز تساوي صفراً (Zero-vibrational level) وتبعد الواحدة منها عن الأخرى بمسافات متساوية.

تقابل كل منها وحدة  $h \gamma$  ، كما في الشكل السابق. إن من مميزات المهتز التوافقي تزايد قوة الاسترجاع بصورة تدريجية ومنتظمة وغير محدودة بزيادة أو نقصان ( $r$ ) عن ( $r_e$ ) وكذلك يكون الحال بالنسبة للطاقة الكامنة كما تفرضه المعادلة (13).



حيث إن الجزيئة لا تهتز بصورة فعلية اهتزازاً توافقياً عندما تكون قيمة  $(r)$  كبيرة جداً أو صغيرة جداً. وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة عندئذ أكثر تدرجاً مما هي عليه في حالة المهتز التوافقي، كلما زادت  $(r)$ . ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت  $(r)$  عن  $(r_e)$  إلى أن تصل إلى حد تتعدم فيه قوة الاسترجاع وعندها تتحطم الرابطة. ومن ناحية أخرى، فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة حيث تقلص  $(r)$  بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربائي كلما تقربت النواتان الواحدة من الأخرى.

وبناء على ما تقدم فإنه من الأفضل اعتبار الحركة الاهتزازية للجزيئة  $(xy)$  كمهتز غير توافقي، ويمثل الشتل التالي منحنى طاقته الكامنة:



منحنى الطاقة الكامنة لمهتز غير توافقي

يمثل الخط العريض الأعلى في الشكل السابق طاقة تفكك الجزيئة. ويمكن ملاحظة ما يلي أيضاً من الشكل السابق. أولاً : أن تشابه منحنى الطاقة الكامنة بالقرب من موقع التوازن لمنحنى الطاقة الكامنة للمهتز التوافقي.

ثانياً : تقلص المسافات الفاصلة بين مستويات الاستراز كلما زادت قيمة  $v$ .

## الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك – كوندن

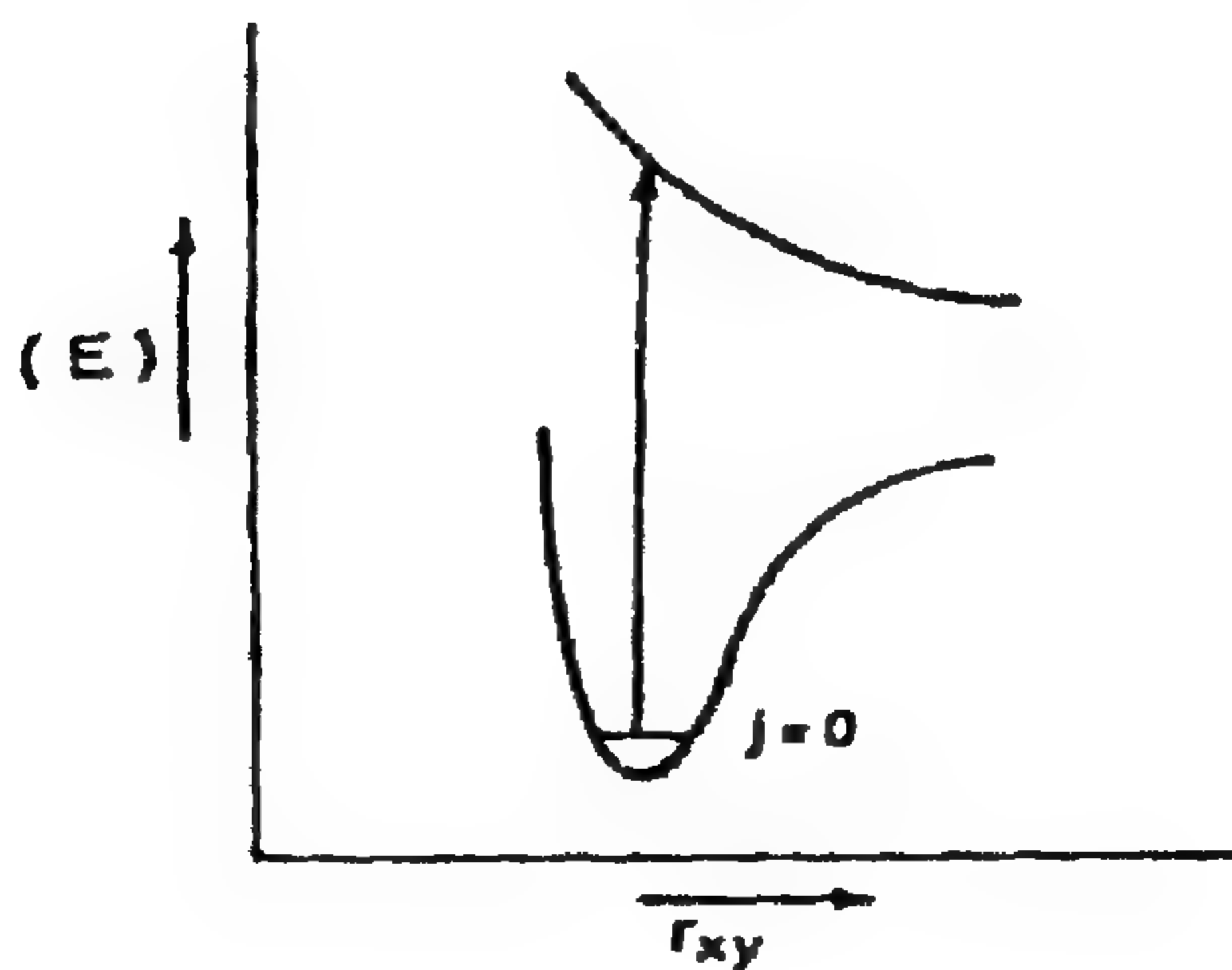
### Electronic Spectra and Franck – Condon Principle

لكل مستوى طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية، ولكل من المستويات الأخيرة عدد من مستويات الطاقة الدورانية. وتكون الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية؛ لذلك فالانتقالات بين المستويات الإلكترونية قد يصاحبها انتقالات بين مستويات الاهتزاز والدوران.

وحيث إن عملية الانتقال الإلكتروني تسبب اختلافًا في الترتيب الإلكتروني الكلي في حالة الأساس والحالة النشطة؛ لذا فقد يؤدي هذا الاختلاف إلى تغير في المسافة بين النواتين ( $r$ ) في الرابطة التي تعاني تفاعلًا وبصورة عامة.

وبصورة عامة فإن ( $r_e$ ) في الحالة النشطة تكون أكبر من ( $r_e$ ) في الحالة الأساس. ويرجع ذلك إلى وجود إلكترون في مدار مضاد للارتباط في الحالة النشطة التي تضعف فيها قوة الأنشطة ويقل استقرارها.

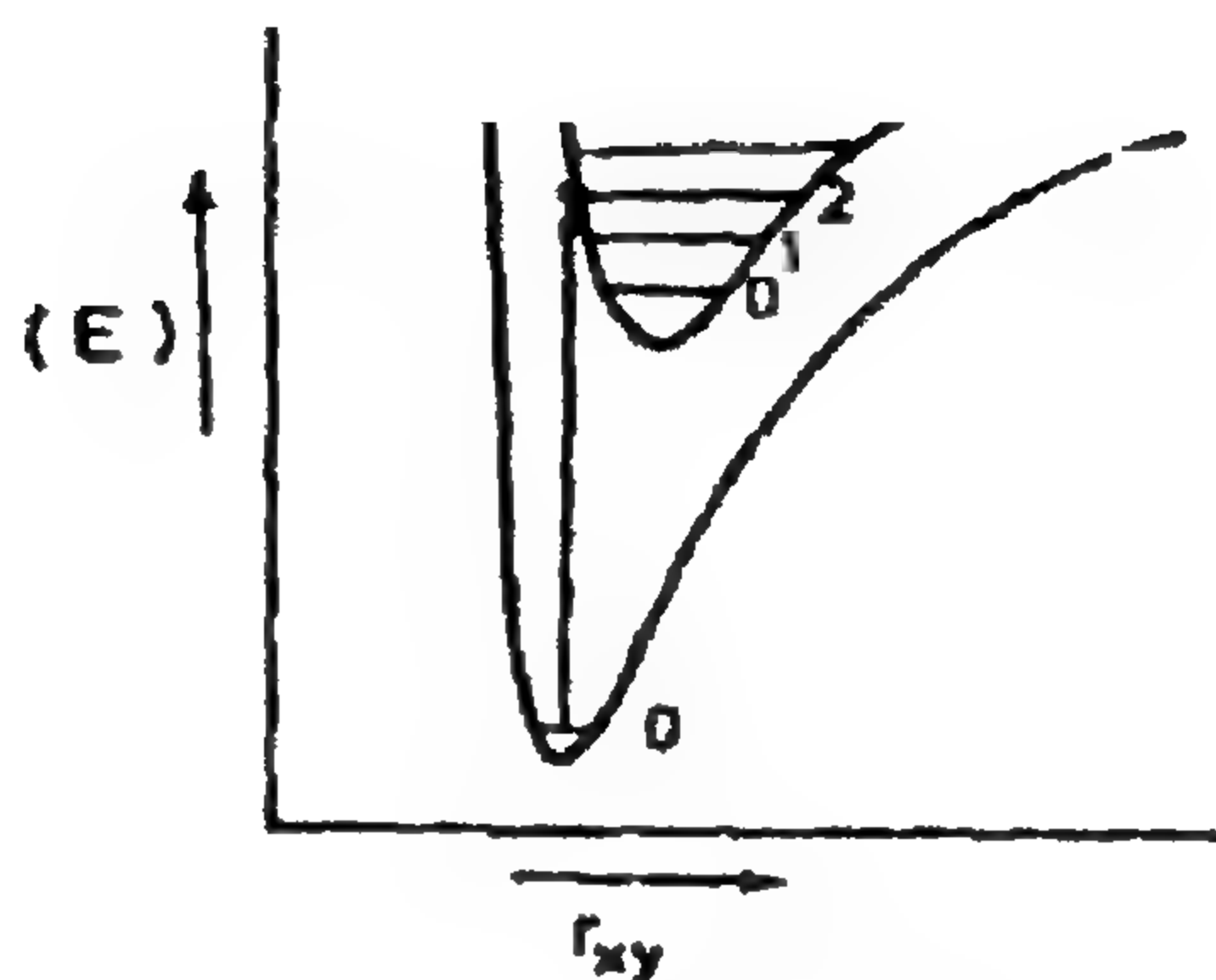
لذا فمستوى الطاقة الكامنة للحالة النشطة يقع فوق مستوى الطاقة الكامنة للحالة الأساس كما هو مبين في الشكل التالي:



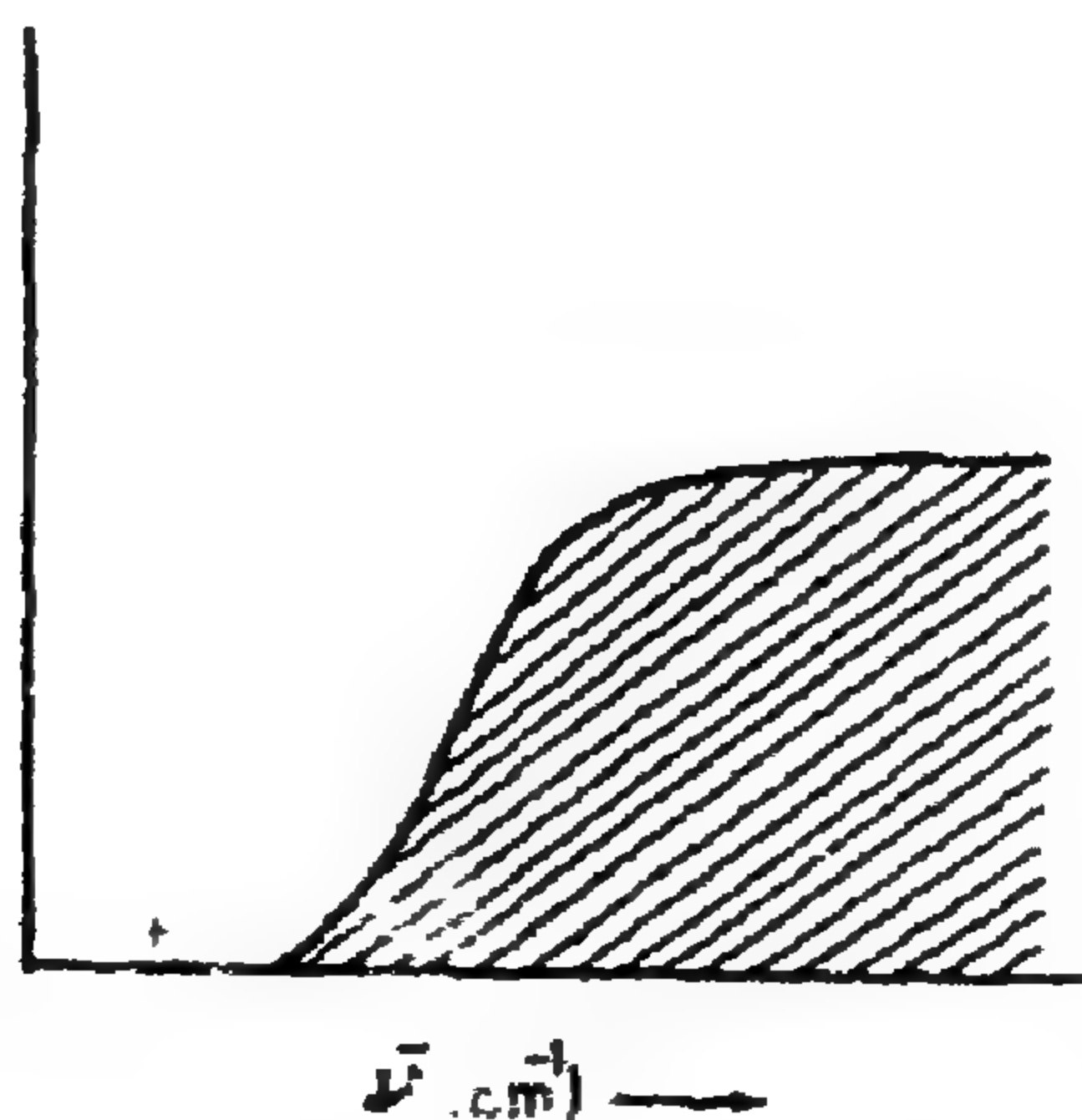


وهناك احتمالان للجزيئة في الحالة الإلكترونية النشطة، فإما أن تكون بترتيب إلكتروني مستقر ويتطلب هذا وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة (الشكل السابق).

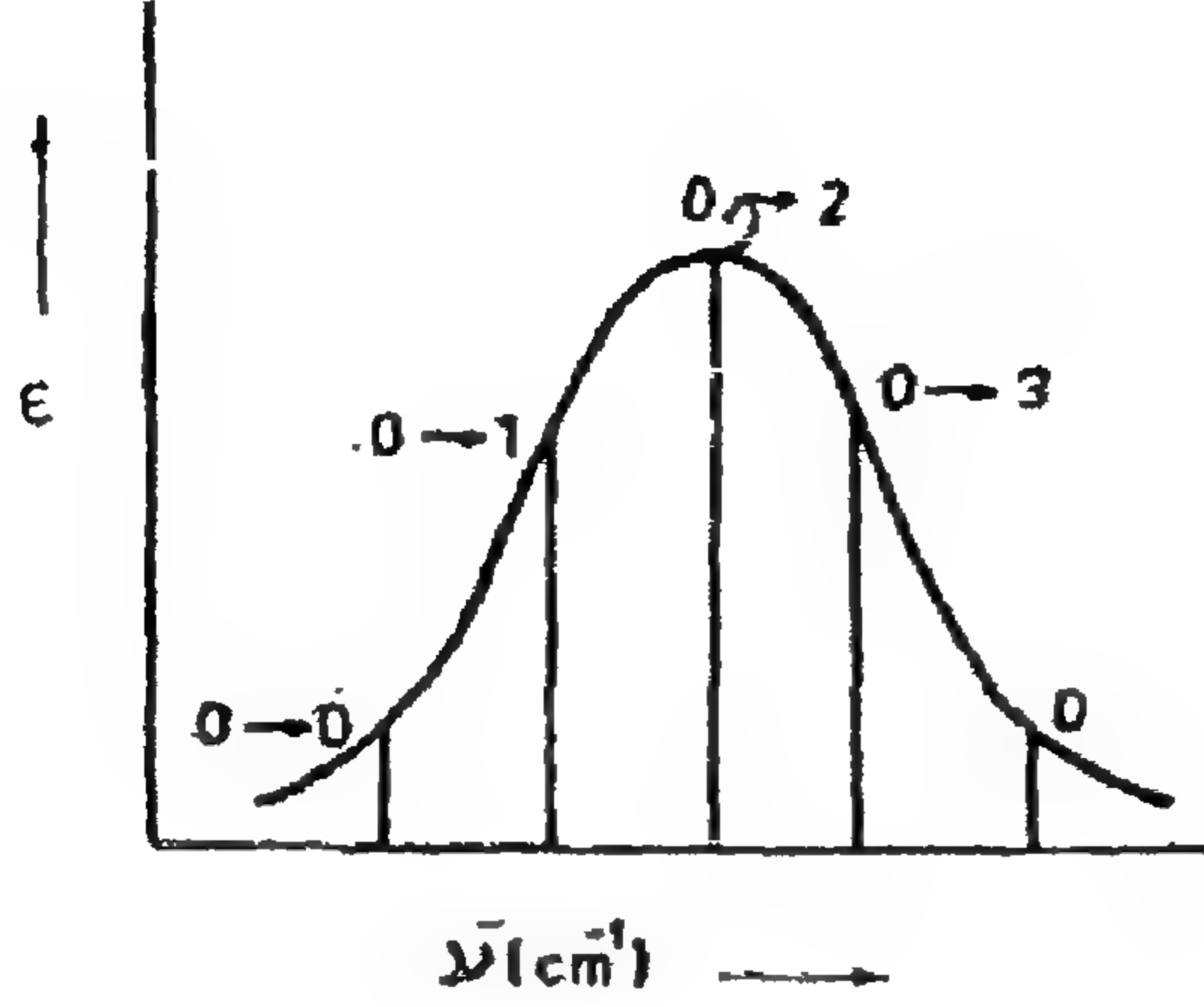
أو أن تكون بترتيب إلكتروني غير مستقر لجميع قيم  $(r)$ . ومعنى ذلك عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة النشطة. كما في الشكل التالي:



لذا فإن الانتقال الإلكتروني إلى الحالة النشطة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزيئة مباشرة وإعطاء حزمة امتصاص مستمرة (Continuous absorption band) كما في الشكل التالي.



بينما يعطى الانتقال الإلكتروني إلى الحالة الإلكترونية النشطة المستقرة طيفاً لحزمة واحدة (Band Spectrum) كما في الشكل التالي :



ومن تحليل هذه الحزمة تظهر أنها مكونة من خطوط متقاربة جداً تمثل مستويات الاهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأساس والنشطة. وفي الشكل السابق يتبين فقط المستويات الاهتزازية.

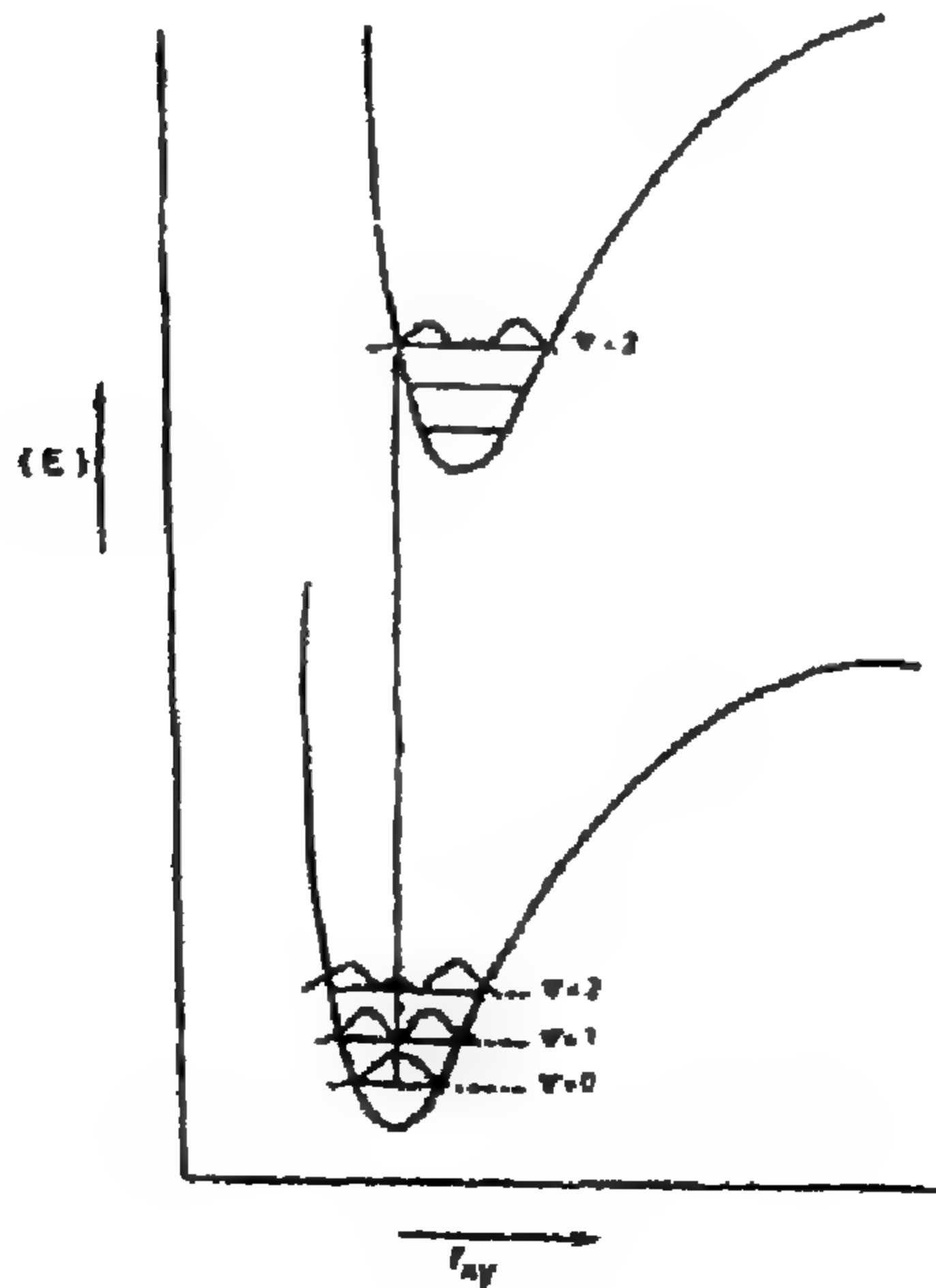
ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الانتقالات الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص باستخدام قاعدة فرانك - كوندن التي تنص "حيث الانتقالات الإلكترونية ( $10^{-15}$  ثانية) هي أسرع بكثير من الحركة النووية ( $10^{-12}$  ثانية) .

ويمكننا الافتراض أن المسافات بين النويات في الجزيئة تبقى ثابتة لا تتغير بعد الانتقال الإلكتروني مباشرة، أي عدم تغير سرعة ومواقع النويات خلال الانتقال الإلكتروني. ولهذا السبب يمثل الانتقال الإلكتروني بخط عمودي على منحنيات الطاقة الكامنة.

واستنادًا إلى قانون التوزيع لبولتزمان (Boltzman Distribution Law) فإن معظم الجزيئات (للاوحد) تحتل مستوى الاهتزاز صفر ( $v=0$ ) في الحالة الأساس، لذلك تبدأ جميع الانتقالات الإلكترونية من هذا المستوى.

يلاحظ في الشكل (A) أيضًا أن الانتقال الإلكتروني يبدأ من نقطة بالقرب من منتصف الخط الأفقي والذي يمثل مستوى الاهتزاز صفر، وإلى نقطة قريبة من مكان تقاطع الخط الأفقي الذي يمثل الاهتزاز  $v > 0$ ، مع منحنى الطاقة الكامنة للحالة المثارة.

ويمكن فهم هذا الأمر بالرجوع إلى الشكل التالي والذي يمثل رسم الدوال الذاتية الاهتزازية (Vibrational Eigen function) (القيم 0 ، 1 ، 2 .. إلخ) على مستويات الطاقة للحالتين الأساس والمثارة. ويتضح من الشكل أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون  $v=0$  هو عند منتصف مستوى الاهتزاز.





بينما تقع الاحتمالات العظمى في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون  $v$  أكبر من صفر أي بالقرب من أطراف مستويات الاهتزاز.

لهذا السبب يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر عاليًا عندما يبدأ الانتقال من نقطة قريبة من منتصف مستوى الاهتزاز وإلى نقطة ذات احتمال عالٍ على مستوى الاهتزاز للحالة الإلكترونية المهيجة.

ولقد أصبح الآن من الممكن تفسير اختلاف شدة الأجزاء الاهتزازية في حزمة طيف الامتصاص المبين في الشكل (D) ولقد سبق أن ذكرت أن  $(r'_e)$  في الحالة الإلكترونية المهيجة تكون أكبر من  $(r_e)$  في الحالة الأساس.

وتبين أنه لا يكون لكل من منخفضي الطاقة الكامنة للحالة الأساس والمهيجة، الشكليين (A) و (F) القيمة نفسها  $(r)$ . بما أن الانتقال الإلكتروني من مستوى الاهتزاز صفر للحالة الأساس يكون أكثر احتمالًا كلما كان الانتقال عموديًا. (قاعدة فرانك - كوندن) ويقل كلما حاد عن الخط العمود.

مما سبق يتبين بأن الانتقالات الأكثر احتمالًا هي التي تكون من مستوى الاهتزاز صفر ( $0=v$ ) في الحالة الأساس وإلى مستوى الاهتزاز  $2, 3, v=$  في الشكليين (A) و (F).

ولهذا السبب تكون شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات  $0 \rightarrow 2$  و  $0 \rightarrow 3$  أعلى من شدة الأجزاء الاهتزازية للانتقالات  $0 \rightarrow 0$  و  $0 \rightarrow 4$ ، كما مبين في الشكل (D).

**تعددية البرم (Spin Multiplicity (S):**

الأوربتالات الجزيئية الارتباطية في معظم الجزيئات، في حالة الأساس، تكون ممثلة والإلكترونات تكون مزدوجة والبرم يكون معاكس كما في المخطط التالي:

$S_0$		$S_1$		$T_1$
(A)		(B)		(C)
حالة الأساس		حالة التهيج الأولى الأحادية		حالة التهيج الأولى الثلاثية

ونجد أن الترتيب الإلكتروني للحالة الأحادية والحالة الثلاثية كمركب يحتوي على ستة إلكترونات. كما أن مستويات الطاقة المنخفضة هي لمدارات الارتباط والثلاثة العليا لمدارات ضد الارتباط.

وبعد تهيج الإلكترون إلى أوربتال جزيئي فارغ (مضاد للارتباط)، فإن  
برم الإلكترونين في الأوربتالات النصف ممثلة يكون إما باتجاه معاكس أو بالاتجاه  
نفسه ، المخطط (A, B).

وإذا كان برم الإلكترونين باتجاهين متعاكسين، فإن المجال المغناطيسي المولد من قبل أحد الإلكترونين يبطل المجال المغناطيسي المولد من قبل الإلكترون الثاني، والنتيجة عدم وجود أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي.

وهذه الحالة يطلق عليها بالحالة الأحادية (Singlet State) لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسي. أما في الحالة التي يكون فيها برم الإلكترونين بالاتجاه نفسه، فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر يمكن أن :

أولاً : يزيد من المجال المغناطيسي الخارجي.

ثانياً : يضيف المجال المغناطيسي الخارجي.

ثالثاً : يبطل أحدهما الآخر، ويطلق على هذه الحالة

بالثلاثية (Triplet State).

وتحسب التعددية (S) لجزيئة (أو لمركب وسطي أو جزيئة مهيجة) من

المعادلة التالية :

$$S = 2s + 1 \quad (15)$$

حيث (s) مجموع أعداد كم البرم لجميع الإلكترونات في الجزيئة. فمثلاً

في الحالة الأحادية تكون  $s = 0$  صفراً؛ لأن جميع الإلكترونات مزدوجة، لذا فإن التعددية تساوي واحداً، بينما في الحالة الثلاثية  $s = 1$ ، لذا فالتعددية تساوي ثلاثة.

كما أن مستوى الطاقة للحالة الثلاثية يكون دوماً أقل من مستوى الطاقة

للحالة الأحادية، ويرجع ذلك إلى بعد الإلكترونين عن بعضهما لبعض، الأمر الذي يؤدي إلى نقصان التنافر الإلكتروني بينهما.

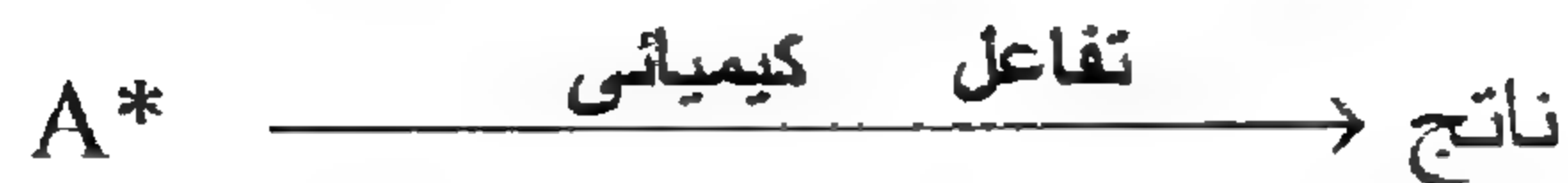


## تبديد طاقة التهيج Dissipation of Excitation Energy :

هناك عدة طرق أمام الجزيئة المهيجة ( $A^*$ ) يمكن بواسطة أي منها فقدان طاقة التهيج التي حصلت عليها في العملية الكيميائية الضوئية الأولية:

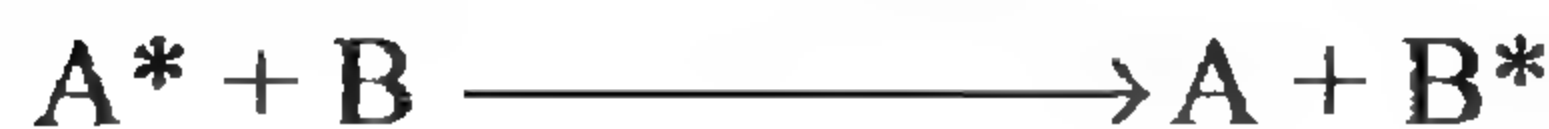


### (1) التفاعل الكيميائي Chemical reaction :



يمثل التفاعل الكيميائي أحد السبل الذي يمكن بواسطته أن تفقد الجزيئة المهيجة طاقة تهيجها، ويتم ذلك إما بتحول ( $A^*$ ) مباشرة إلى ناتج التفاعل . أو أن الجزيئات المهيجة تنتج جذوراً حرة تؤدي إلى التغير الكيميائي من خلال عمليات حرارية ثانوية (Secondary Thermal Processes).

### (2) انتقال الطاقة Energy Transfer :



يمكن تحت شروط معينة وبعملية تصادم لطاقة تهيج الجزيئة ( $A^*$ ) أن تنتقل إلى جزيئة أخرى غير مهيجة ( $B$ ) لغرض تكوين الجزيئة ( $B^*$ ) وبذلك يزول التهيج من الجزيئة ( $A$ ).

والشروط المطلوبة هي :

- أن يكون مستوى الطاقة للجزيئة المهيجة ( $B^*$ ) أقل من مستوى الطاقة للجزيئة المهيجة ( $A^*$ ).

- أن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر ( $A^*$ ). وإذا كان الغرض من عملية انتقال الطاقة هو إزالة طاقة تهيج الجزيئة ( $A^*$ ) بواسطة الجزيئة ( $B$ )، فيطلق على هذه العملية بعملية إخماد (Quenching Process). وتمثل الجزيئة ( $B$ ) في هذه الحالة بالمخمّد (Quencher) ويرمز له بالحرف ( $Q$ ).

أما إذا كان الغرض هو توليد جزيئة مهيجة مثل ( $B^*$ ) بطريقة غير مباشرة (أي بدون تعريض الجزيئة ( $B$ ) لأشعة الضوء بسبب عدم كفاءة عملية إنتاج الجزيئة المهيجة ( $B^*$ ) بطريقة الإشعاع المباشر، فإن العملية يطلق عليها بالتحسس (Sensitization)، وتسمى الجزيئة الواهمة للطاقة، ( $A^*$ ) في هذه الحالة بالمحسّ (Sensitizer).

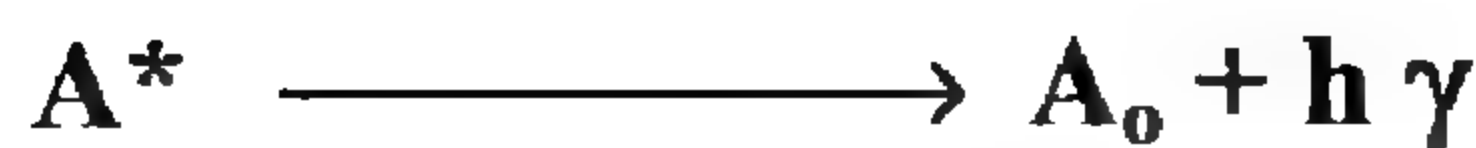
### (3) العمليات الفيزيائية الضوئية : Photophysical Processes :

إن هذه العمليات لا تؤدي إلى التغير الكيميائي ولكن يمكن بواسطتها أن تتخلص الجزيئة المهيجة إلكترونياً من طاقة تهيجها. والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان:

(أ) يصاحبها إشعاع ضوئي ويطلق عليها حينذاك بالعمليات الإشعاعية (Radiative Processes).

(ب) لا يصاحبها إشعاع ضوئي وتعرف بالعمليات غير الإشعاعية (Radiationless Processes).

أ - العمليات الإشعاعية :



تحدث هذه العمليات نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة ( $A^*$ ) إلى حالتها الأساس ( $A_0$ ) وفقدانها طاقة التهيج على هيئة ضوء ( $h \gamma$ ) ويطلق على الانبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفر لحالة التهيج الأولى الأحادية ( $S_1^0$ ) (الفلورة (Fluorescence)).



في حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئة المهيجة من مستوى الاهتزاز الصفري لحالة التهيج الأولى الثلاثية ( $T_1^0$  1<sup>st</sup> excited triplet state) وإلى الحالة الإلكترونية الأساس ( $S_0^v$ ) بالفسفرة (Phosphorescence).



والملاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان دوماً من مستوى الاهتزاز الصفري المهيجة للحالتين الأولى الأحادية والثلاثية على التوالي. ويرجع ذلك إلى عملية الانتقالات الإلكترونية.

فلقد وجد أن الانتقالات الإلكترونية في بادئ الأمر تكون إلى مستويات الاهتزاز العليا لحالة التهيج، ولكن بسرعة فائقة ( $10^{-12}$  ثانية). تتوزع الجزيئات المهيجة بين مستويات الاهتزاز الدنيا محتلة معظمها مستوى الاهتزاز الصفري (قانون بولتزمان للتوزيع Boltzmann Distribution law).

ويفقد الفائض من طاقة الاهتزاز إلى المحيط على هيئة حرارة. ويلاحظ كذلك أن الفلورة تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها (أحادية إلى أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلى أحادية).



ويعتمد احتمال الانتقال الإلكتروني بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين، فيكون عاليًا بين حالتين بالتعددية نفسها ومنخفضًا بين حالتين مختلفتين في التعددية. لذا يكون طيف الفلورة ذات شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة وأن مدة عمر (life time) الفسفرة يكون أطول من ( $10^{-3}$  ثانية وإلى عدة دقائق) من مدة عمر الفلورة ( $10^{-10}$  و  $10^{-6}$  ثانية).

### ب - العمليات غير الإشعاعية Radiationless Processes



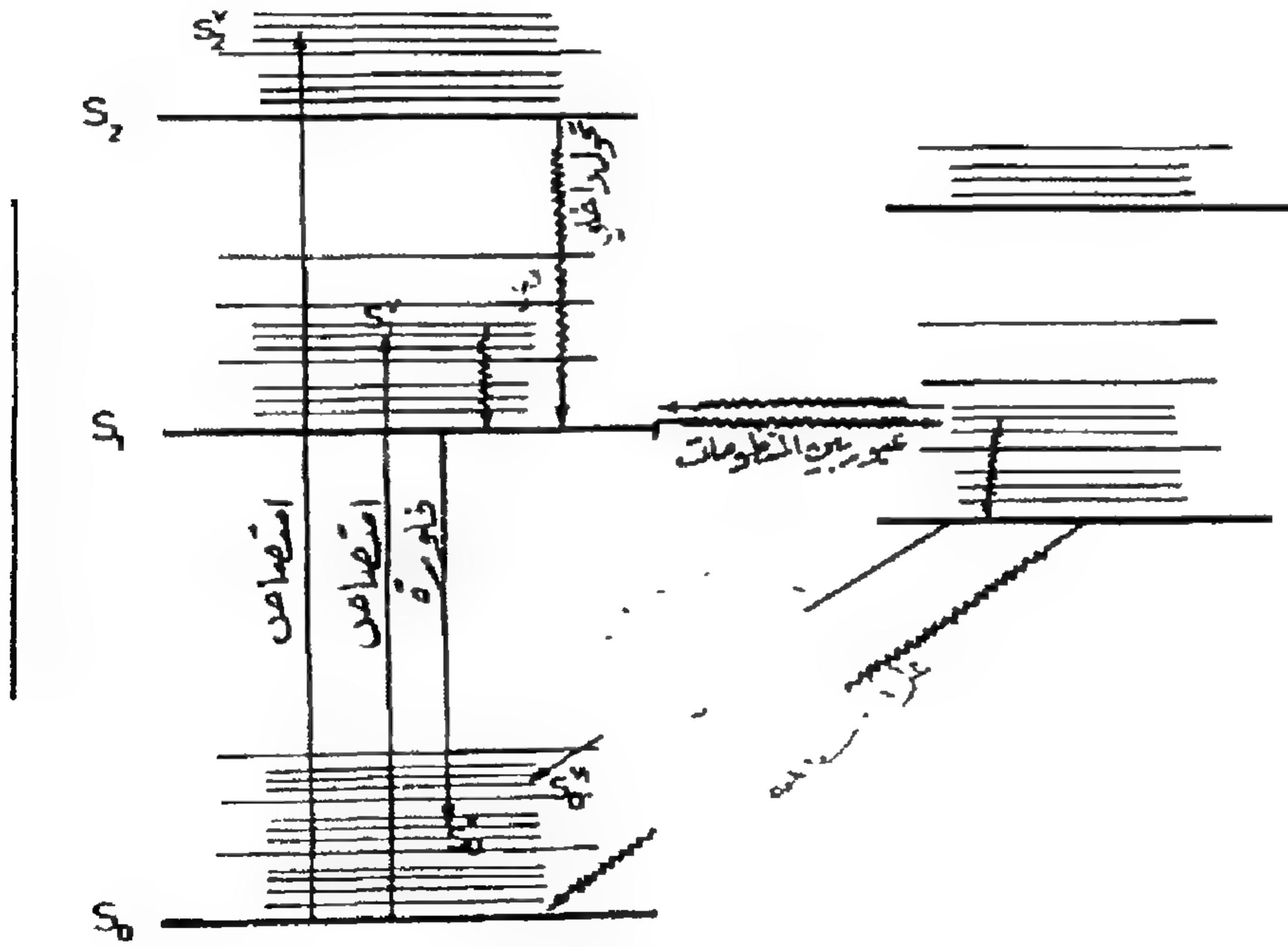
ويمكن للجزيئة المهيجة أن تنتقل إلى مستوى إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي انبعاث إشعاعي، ويفقد الفائض من الطاقة (إلكترونية، اهتزازية، ودورانية) إلى المحيط على هيئة حرارة. لذلك يطلق على أية عملية من هذا النوع بعملية غير إشعاعية. وهناك نوعان من العمليات غير الإشعاعية:

(1) العمليات التي تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها ويطلق عليها بالتحول الداخلي (internal conversion)، وكمثال على ذلك التحول غير الإشعاعي من ( $S_1^0$ ) وإلى مستوى اهتزاز مهيج للحالة الأساس،  $S_0^v \xrightarrow{\sim} (S_1^0)$ ، أو التحول غير الإشعاعي  $T_1^v \xrightarrow{\sim} T_2^0$ .

(2) العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل العبور غير الإشعاعي من الحالة ( $S_1^0$ ) وإلى مستوى اهتزازي مهيج للحالة المهيجة الأولى الثلاثية،  $T_1^v \xrightarrow{\sim} S_2^0$ ، أو العبور غير الإشعاعي  $T_1^0 \xrightarrow{\sim} S_0^v$ .

ويطلق على هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين المنظومات (intersystem crossing). حيث إن عملية العبور بين المنظومات تكون أقل بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب البروم الإلكتروني.

ويمكننا توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بواسطة المخطط التالي والذي يطلق عليه بمخطط بيلونسكي (Joblonski Diagram). جميع عمليات الامتصاص والانبعاث الإشعاعي في هذا المخطط ممثلة بأسهم متواصلة (Solid arrow). والعمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة.



مخطط بيلونسكي

ونجد أن عمليات العبور بين المنظومات ممثلة بأسهم متعرجة أفقية بينما التحولات الداخلية ممثلة بأسهم متعرجة عمودية. الخطوط العريضة المتواصلة

والأفقية تمثل أقل مستويات طاقة اهتزازية لحالة إلكترونية والخطوط الرفيعة المتواصلة والأفقية تمثل مستويات الاهتزاز.

عمر الحالة المهيجة ، منتج كم الفلورة ومنتج كم الفسفرة :

**Life time of excited state, fluorescence and phosphorescence quantum yields :**

إذا كانت الفلورة هي الطريقة الوحيدة التي تتخلص فيها الجزيئة المهيجة من طاقة تهيجها (عملية إخمال) (deactivation process) فإن عمر الإشعاع (radiation life time) ( $\tau_0$ ) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية الحزئية ( $k_f$ ) ، المعادلة (16) . ويساوي ( $\tau_0$ ) لعمر

$$\tau_0 = 1/k_f \quad (16)$$

الحالة المهيجة ( $\tau$ ) المعين تجريبياً عندما يكون منتج كم الفلورة ( $\phi_f$ ) يساوي واحد، المعادلة التالية:

$$\tau = \phi_f \tau_0 \quad (17)$$

وعندما تتم عملية الإخمال بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي ( $\tau$ ) يكون مساوياً لمقلوب مجموع ثوابت السرعة المشاركة في عملية الإخمال.

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \phi_f \tau_0 \quad (18)$$

وكما في المعادلة السابقة ففي الحالة التي تكون فيها أكثر من طريقة الإخمال الجزيئية المهيجة، فإن ( $\phi_f$ ) يكون أقل من واحد و ( $\tau$ ) أقصر من ( $\tau_0$ ) ، وكما في معادلة (17) . ويعرف ( $\tau$ ) عادة بالزمن المستغرق لتقلص عدد الجزيئات التي تحتل المهيجة إلى  $\frac{1}{e}$  من قيمتها الابتدائية.



ولأجل تفهم معنى  $\tau$  بصورة أفضل وحساب منتج كمّ الفلورة ( $\Phi_f$ ) يمكن دراسة حركية العمليات التي تشارك في إخمال الحالة المهيجة ( $S_1$ ) مباشرة بعد انتهاء عملية التهيج، وهذه العمليات إضافة إلى عملية تكون ( $S_1$ ) وهي:

$S_0 + h \gamma$	$\xrightarrow{I_0}$	عملية تهيج
$S_1$	$\xrightarrow{k_f}$	فلورة
$S_1$	$\xrightarrow{k_1^S}$	عبور بين المنظومات
$S_1$	$\xrightarrow{k_2^S}$	تحول داخلي
$S_1$	$\xrightarrow{k_3^S}$	تفكك أحادي الجزيئية من $S_1$
$S_1 + Q$	$\xrightarrow{k_Q^S [Q]} S_0 + Q$	عملية إخماد

حيث  $I_0$  هي سرعة امتصاص الضوء بالإينشتاين/لتر - ثا،  $k_f$  ثابت سرعة الفلورة.  $k^S$  ثابت سرعة لعملية (أحادية الجزيئية) من الحالة ( $S_1$ ). ومن المعلومات السابقة يمكن كتابة سرعة تكون وإخمال ( $S_1$ ) كما في المعادلتين (19) ، (20) على التوالي :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 \quad (19)$$

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = [k_f + k_1^S + k_2^S + k_3^S + k_Q^S [Q] [S_1] \quad (20)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (20) كما يلي :

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = (\sum_i k_i^S) [S_1] \quad (21)$$

$$\Sigma_i k_i^s = (k_f + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q]) \quad \text{حيث إن :}$$

ويمكن تطبيق حالة الاطراد (Steady state) على هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتاً. ومن تطبيق حالة الاطراد على  $[S_1]$  ينتج :

$$I_o = (\Sigma_i k_i^s) [S_1] \quad (22)$$

أو أن :

$$[S_1] = \frac{I_o}{\Sigma_i k_i^s} \quad (23)$$

ويمكن أن يعرف منتج كم الفلورة  $\phi_f$  كما يلي :

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{I_o} = \frac{k_f [S_1]}{I_o} \quad (24)$$

ومن المعادلة (23) يستحصل على :

$$(\phi_f)_Q = \frac{k_f}{\Sigma_i k_i^s} \quad (25)$$

حيث  $(\phi_f)_Q$  منتج كمّ الفلورة بوجود المخدم (Q)، ومن المعادلتين (16) و (25) يستحصل على :

$$\phi_f = \frac{\tau}{\tau_o} \quad (26)$$

وهذه هي المعادلة تشبه تماماً المعادلة (17).

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي، وعدم وجود Q فإن :

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s} \quad (27)$$

وبقسمة المعادلة (27) على المعادلة (25) يستحصل على :

$$\frac{\Phi_f}{(\Phi_f)_Q} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s + k_Q^s [Q]}{k_f + k_1^s + k_2^s} = 1 + \frac{k_Q^s}{k_f + k_1^s + k_2^s} [Q] \quad (28)$$

والمعادلة (28) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\frac{\Phi_f}{(\Phi_f)_Q} = 1 + k_Q^3 \tau [Q] \quad (29)$$

حيث  $\tau = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$  والذي يمكن قياسه في حالة عدم وجود

المخمد  $[Q]$ . يحسب  $k_Q^s$  من ميل المستقيم الحاصل من رسم  $\frac{\Phi_f}{(\Phi_f)_Q}$  مع تركيز المخمد،  $[Q]$ .

ووجد كذلك بالنسبة للجزيئة في الحالة المهيجة ( $T_1$ ) فهناك عدة عمليات

لإخمات الجزيئة المهيجة، ومن هذه العمليات :

$T_1$	$\xrightarrow{k_p} S_0 + h \gamma''$	فسفرة
$T_1$	$\xrightarrow{k_4^t} \text{product}$	تفاعل كيميائي
$T_1$	$\xrightarrow{k_5^t} S_0 + \text{heat}$	عملية بين الأنظمة
$T_1 + Q$	$\xrightarrow{k_Q^t [Q]} S_0 + Q^*$	عملية إطفاء

حيث  $k_p$  ثابت سرعة الفسفرة، و  $k^t$  ثانت سرعة عملية (أحادية الجزيئة)

من الحالة  $T_1$ .



ويمكن اشتقاق معادلة منتج كم الفسفرة  $[\emptyset_p]$  من حركية العمليات المبينة أعلاه. كما يعرف منتج كم الفسفرة كما في المعادلة (30) التالية:

$$\emptyset_p = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \quad (30)$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء بما يساويها نحصل على :

$$\emptyset_p = \frac{k_p [T_1]}{\sum_i k_i^s [S_i]} \quad (31)$$

وبتطبيق حالة الاطراد، فإن سرعة تكون  $(T_1)$  سوف تكون مساوية إلى سرعة تثبيط  $(T_1)$ ، أي أن :

$$k_i^s [S_i] = \sum_j k_j^t [T_1] \quad (32)$$

وحيث إن:

$$\sum_j k_j^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_Q^t [Q] \quad (32)$$

ومن إعادة ترتيب المعادلة (29) يستحصل على :

$$\frac{[T_1]}{[S_i]} = \frac{k_i^s}{\sum_j k_j^t} \quad (33)$$

والآن بتعويض المعادلة (33) في المعادلة (31) ، ينتج أن :

$$\emptyset_p = \frac{k_p}{\sum_j k_j^t} \cdot \frac{k_i^s}{\sum_i k_i^s} \quad (34)$$

وبقسمة المعادلة (34) على المعادلة (25) يستحصل على نسبة منتج كم الفسفرة إلى منتج كم الفلورة، المعادلة (35) التالية:

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = \frac{k_1^s k_p}{\sum_i k_j^t k_f} \quad (35)$$

وتكون الفسفرة في بعض المركبات الكيميائية الطريق الوحيد لإخمال  
 الجزيئة في الحالة  $T_1$ ، وعملية العبور بين المنظومات والفلورة الطريقان الوحيدان  
 لتثبيط الجزيئة في الحالة  $[S_1]$ ، لذا فإن:

$$\begin{aligned} k_j^t &= k_p \\ &= \frac{k_1^s}{k_f} \end{aligned} \quad (36)$$

أو

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = k_1^s \tau \quad (37)$$

\* \* \*



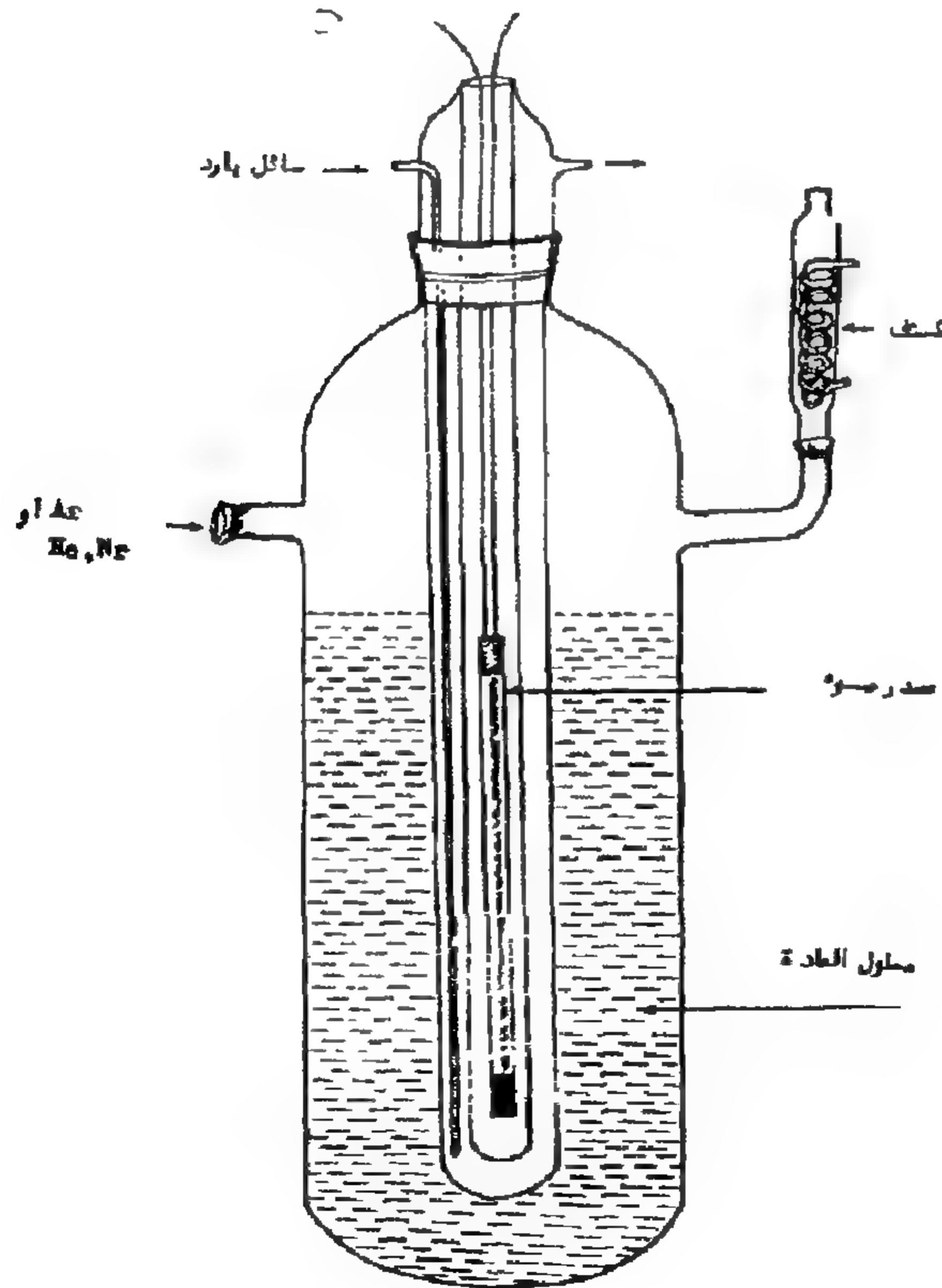


## الباب الثالث

### الكيمياء الضوئية التجريبية

الهدف من إجراء الدراسات في الكيمياء الضوئية يكون إما لأجل تخليق (Synthesis) مركبات كيميائية جديدة يصعب الحصول عليها بالطرق العادية، أو لتعيين ميكانية التفاعل الكيميائي الضوئي.

ومن الضروري في أي تفاعل كيميائي ضوئي تعيين وتحليل طيف الامتصاص للمادة المتفاعلة لكي يتسنى اختيار مصدر ضوء ملائم للتفاعل. ففي عملية التخليق، وبعد اختيار الضوء الملائم، تعرض المادة المتفاعلة، أو محلولها، للإشعاع الضوئي، بواسطة الجهاز المبين في الشكل التالي:



ويكون التعرض للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يحصل على أعلى نسبة من المادة المراد تخليقها، بعد ذلك تفصل المادة المطلوبة باتباع الطرق الكيميائية أو الفيزيائية، أو كليهما.

ولأجل تحسين محصول التفاعل، يتوجب إجراء التفاعل في درجة حرارة ملائمة، وكذلك اختيار المذيب الملائم، في حالة إجراء التفاعل في المحلول.

يلاحظ في الشكل السابق أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي، لذا يجب أن يكون الوعاء مزدوج السطح مصنوعاً من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم مثل الكوارتز أو زجاج البيركس الاعتيادي.

وهناك طريقة ثانية للإشعاع تشتمل على إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات. وفي هذه الحالة يوضع في الحسبان نوع الزجاج المصنوع منه وعاء التفاعل.

وتجرى التفاعلات والقياسات في أكثر الدراسات الكيميائية الضوئية، في جو خال من غاز الأوكسجين إضافة إلى ضرورة خلو المواد المتفاعلة منه والسبب يعود إلى قابلية الأوكسجين المتواجد في الحالة الثلاثية في الطبيعة للتفاعل مع الحالات الإلكترونية المهيجة للجزيئة المتفاعلة أو التفاعل مع الجذور الحرة المتكونة أثناء التفاعل.

وإضافة إلى ذلك فإن الأوكسجين يمتص الضوء الذي يقل طوله الموجي عن 200 nm متفككاً إلى ذرتي أوكسجين كما في :



وقد تتفاعل ذرة أوكسجين مع جزيئة أوكسجين ثنائية لتكوين جزيئة

أوزون:



وتحدث هاتان العمليتان أيضاً في المحاليل في درجة حرارة سائل النيتروجين (−196 °م). يكون امتصاص الأوزون المتكون ضعيفاً في المنطقة المرئية (بالقرب من 600 nm) وبقوة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (دون 320 nm).

ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه في أيٍّ من المنطقتين محرراً جزيئة أكسجين وذرة أكسجين.



فإذا كان الضوء المستخدم في التفاعل يشمل منطقة امتصاص الأكسجين، فإن وجود الأكسجين سوف يؤدي إلى نتائج غير دقيقة.

أما إذا كان الهدف من إجراء الدراسة الكيميائية الضوئية، هو تعيين ميكانية التفاعل، فإنه يتطلب في هذه الحالة (إضافة إلى ما ذكر) القيام بالأمور التالية:

1- تشخيص المواد الناتجة من التفاعل باتباع الطرق الكيميائية والطيفية وتعيينها كمًّا.

2- الكشف عن أية فلورة أو فسفرة وقياس عمريهما.

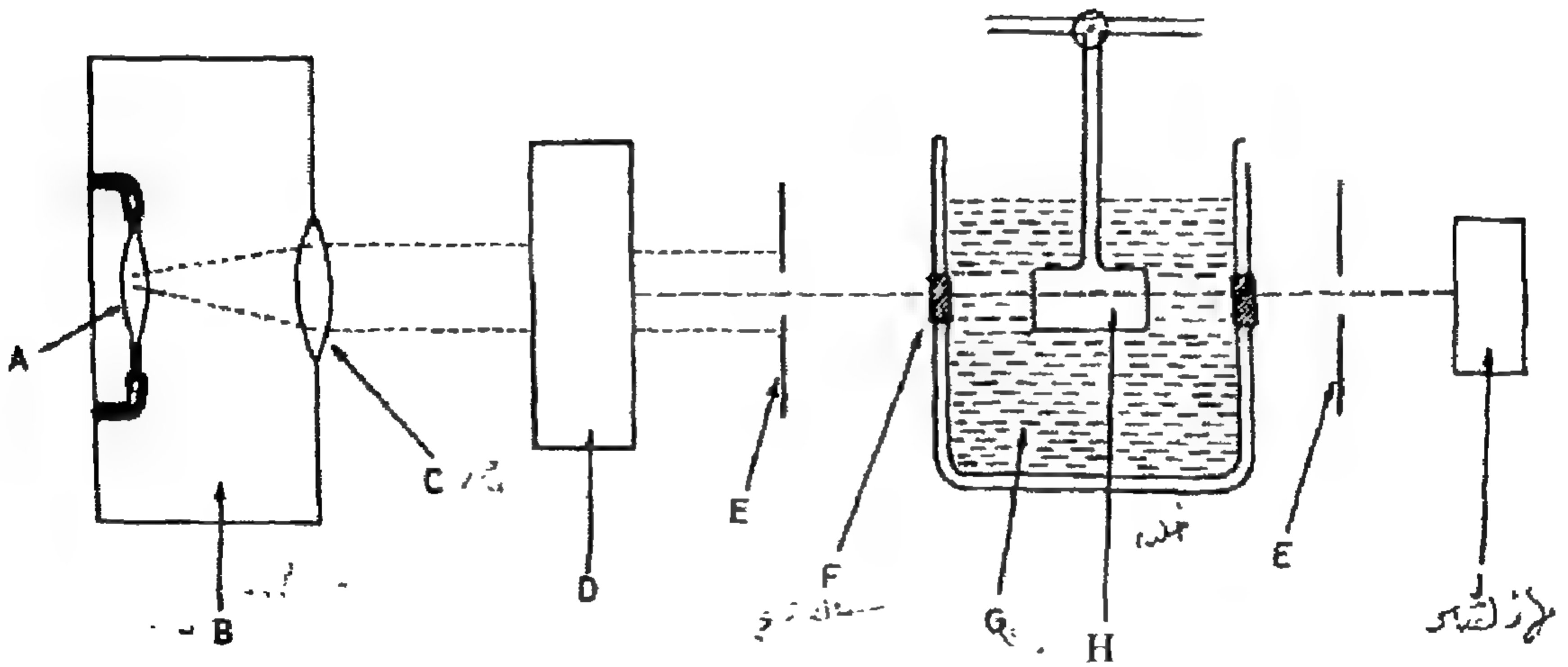
3- تعيين منتوجات كم كلٍّ من ناتج التفاعل، الفلورة، الفسفرة، .. إلخ.

4- إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف التجريبية مثل درجة الحرارة، التركيز، شدة الضوء، نوع المذيب .. إلخ على منتوجات الكم.

5- التحري عن المواد الوسطية الفعالة المتكونة خلال التفاعل وتشخيصها، وذلك باستعمال بعض الطرق الخاصة بذلك مثل طريقة التحلل الضوئي الوميضي (Flash Photolysis).

6- قياس سرعة تكون المواد الناتجة، وسرعة اختفاء المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء وذبذبته عليهما.

ولإجراء الدراسات الكمية يستعمل الجهاز المبين مخططه في الشكل التالي والمتكون من الأجزاء التالية:



(A) مصدر ضوء - ومنه أنواع متعددة وبشدة مختلفة ويستحسن أن يشع ضوء بطول موجة واحدة أو أكثر، ومن المصادر الضوئية المستعملة:

(1) مصباح زئبق بضغط منخفض وهو مصدر ضوء متوسط الشدة يشع ضوءاً معظمه بطول موجي  $253.9 \text{ nm}$  وآخر بطول موجي  $185 \text{ nm}$ .



(2) مصباح زئبق بضغط متوسط وهو مصدر ضوء قوي يشع ضوءًا مؤثرًا من 200 nm وإلى المنطقة المرئية.

(3) مصباح زئبق بضغط عالٍ وهو مصدر ضوء شديد القوة يشع ضوءًا يمتد من 240 nm وحتى المنطقة المرئية.

(B) غلاف للوقاية من خطر الإشعاع ولعدم السماح بدخول إشعاع ضوء آخر من الخارج.

(C) عدسة لأجل الحصول على إشعاع بصورة متوازية.

(D) مرشح (filter) أو مونوكروماتور لغرض الحصول على ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضيقة. والمرشحات تكون على أنواع منها الزجاجية ومنها المصنوعة من محاليل بعض المواد الكيميائية. أما المونوكروماتور فيكون إما منشورًا (prism) أو حزا (grating).

(E) شق طولي.

(F) شبك أمامي وآخر خلفي مصنوعان من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم، ويكون مصنوعًا إما من الزجاج الاعتيادي، الذي يسمح بمرور الضوء إلى طول موجة 320 nm ، أو الكوارتز، الذي يسمح بمرور الضوء إلى حدود 200 nm. هناك نوع من الكوارتز المنقى يسمح بمرور الضوء إلى حدود 170 nm.

(G) منظم حرارة (Thermostat) لأجل إجراء الدراسة في درجة حرارة ثابتة.

(H) خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البايروكس الاعتيادي اعتمادًا على طول موجة الضوء المستخدم.

(J) أجهزة لقياس شدة الضوء. هناك عدة أجهزة لقياس شدة الضوء منها الكهربائية كالثرمووبايل (Thermopile)، الراديوميتر (Radiometer)، الخلية الضوئية (Photocell)، أو الأنبوب الضوئي المضاعف (photomultiplier) وهو الأكثر حساسية.

أو باستعمال أكتينوميتر كيميائي (Chemical Actinometer) وهو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات كيميائية بمنتوج كم معلوم ومعين بدقة ويجب أن يمتص الضوء بشدة وعلى مدى واسع من أطوال الموجات بضمنها طول موجة الضوء المستخدم في الدراسة.

ويحسب مقدار الضوء الممتص  $I_e$ ، من قبل الأكتينوميتر الكيميائي باستعمال المعادلة:

$$I_a = n / \phi \quad (38)$$

حيث  $n$  عدد المولات (الجزيئات) المتكونة أو المتفاعلة في الأكتينوميتر،  $\phi$  منتوج كم الأكتينوميتر، ومن  $I_a$  يمكن حساب منتوج كم أية عملية كيميائية ضوئية أخرى.

وهناك عدد من الأكتينوميترات الكيميائية المستعملة منها على سبيل المثال أكتينوميتر أوكزالات اليورانيل (يستعمل على مدى طول موجة 200-500 nm)، أكتينوميتر  $Cr(Urea)^{3+}$  (يستعمل في المنطقة المرئية وإلى 735 nm)، وأكتينوميتر فيرو أوكزالات البوتاسيوم (يستعمل على مدى 200-500 nm).

وتدون عادة شدة الضوء إما بوحدات الطاقة على السنتيمتر المربع بالثانية (واط / سم<sup>2</sup> أو الجول/ثا - سم<sup>2</sup>) أو بوحدات الإينشتاين على السنتيمتر المربع بالثانية كما يلي :

$$E_{in} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} = \frac{1.196 \times 10^8 \text{ Joule cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}}{\lambda}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8 \text{ watt cm}^{-2}}{\lambda}$$

$$\text{Watt / cm}_2 = \text{Joule cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

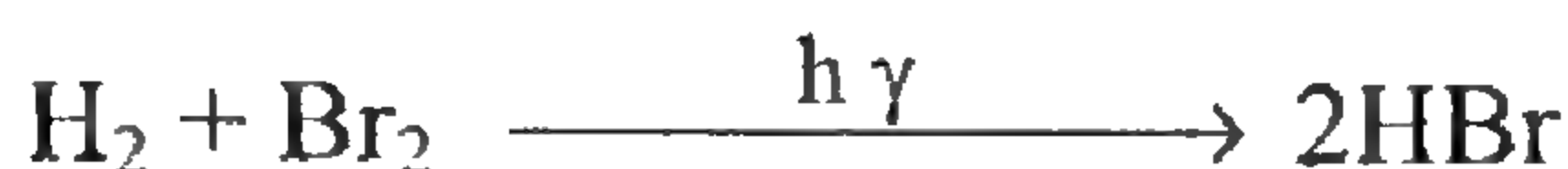
$$\text{Watt / cm}_2 = 8.35 \times 10^{-9} \times \lambda \text{ E}_{in} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

### قانون السرعة للتفاعلات الكيميائية الضوئية

#### Rate law of photochemical reactions

لقد اتضح أن سرعة عملية التهيج الأولية تعتمد على شدة الضوء المستخدم وأن عملية التهيج الأولية تتبعها عملية أو أكثر. لذا ولأجل اشتقاق قانون السرعة، فمن الضروري معرفة طبيعة هذه العمليات.

ويوضح كيفية اشتقاق قانون السرعة كما في التفاعل بين الروم والهيدروجين ، في الحالة الغازية، لتكوين بروميد الهيدروجين كما في المعادلة الكيميائية التالية:



وأن أول من قام بدراسة حركية التفاعل أعلاه العالمان بوندشتاين (Bodenstein) ولوتكمير (Lutkemeyer) حيث قاما بتعريض خليط من  $\text{H}_2$  و  $\text{Br}_2$  للضوء في المنطقة المستمرة من طيف امتصاص البروم ( $\lambda < 600 \text{ nm}$ ) وفي درجات حرارة تتراوح من 160 إلى 218 مئوية. ووجدوا من هذه الدراسات الحركية :

(1) أن سرعة تكوين HBr (في أي درجة حرارة) تتبع القانون التالي:

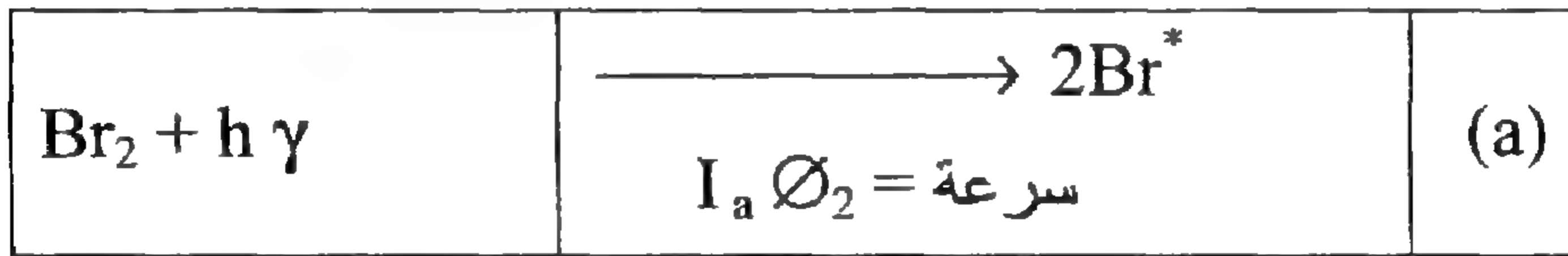
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{I}_a]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \quad (39)$$

حيث  $\text{I}_a$  شدة الضوء المستعمل،  $k$  و  $k'$  ثابتين، و  $[\ ]$  التركيز.

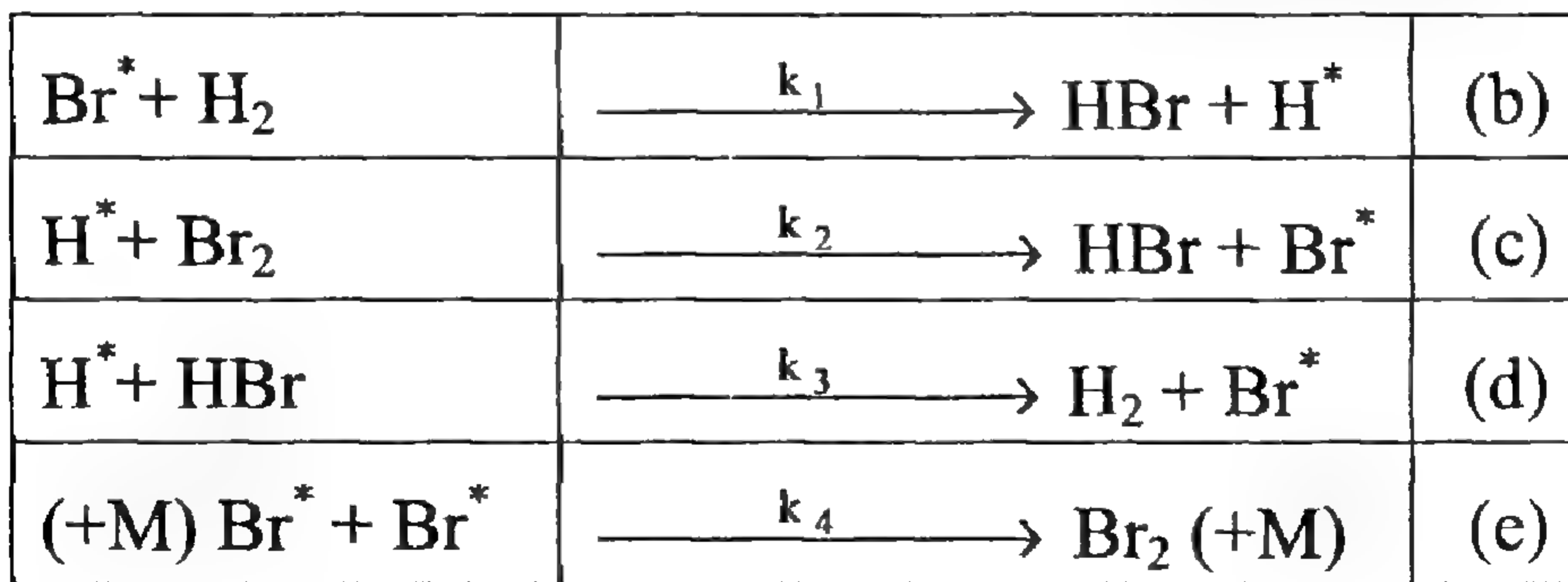
(2) إن منتج كم التفاعل  $\phi$ ، والمعطى في المعادلة التالية يزيد بتزايد درجة الحرارة وتصل قيمته إلى اثنين عند درجة 200 °م.

$$\phi = \frac{1}{\text{I}_a} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2] [\text{I}_a]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \quad (40)$$

واستنادًا على الدراسات الحركية فقد اقترح بودنشتاين ولوكمير الميكانيكية المبينة أدناه والتي تتضمن سلسلة من الخطوات تبدأ بتفكك جزيئة البروم.



ثم تتبعها الخطوات التالية :



حيث  $\phi$  منتج كم العملية الكيميائية الضوئية الأولية و  $k_1$  ،  $k_2$  ،  $k_3$

و  $k_4$  ثوابت سرع الخطوات b ، c ، d ، e على التوالي، و M جسم ثالث يساعد



على اتحاد ذرتي البروم لتكوين جزيئة البروم وامتصاص الفائض من الطاقة المتحررة نتيجة تكوين  $\text{Br}_2$ .

وتعرف الخطوة المبينة في المعادلة (a) بخطوة الشروع (Initiation step) والخطوات في المعادلات (b) وإلى (d) بخطوات الانتشار (Propagation steps). والخطوة الأخيرة ، المعادلة (e) ، بخطوة الانتهاء (Termination step). من الميكانيكية المقترحة فإن السرعة تكون  $\text{HBr}$  يمكن كتابتها كما يلي:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = [\text{Br}][\text{H}_2] k_1 + [\text{H}][\text{Br}_2] k_2 - [\text{H}][\text{HBr}] k_3 \quad (41)$$

بالنظر لكون (H) و (Br) ذرتان فعالتان جدًا، فإنه من الصعوبة تعيين تركيزهما، لذا فيلجأ في هذه الحالة إلى تطبيق طريقة حالة الاطراد (Steady state method) والتي بواسطتها يمكن التعبير عن تراكيزات المواد الفعالة غير المستقرة بدلالة تراكيزات وثوابت سرعة يمكن قياسها.

واستنادًا إلى هذه الطريقة نفرض سرعة تكون ذرة البروم مساوية إلى سرعة تفاعلها، أي إن :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}]}{dt} &= 2I_a \emptyset + k_2 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_3 [\text{H}][\text{HBr}] \\ &- k_1 [\text{Br}][\text{H}_2] - 2k_4 [\text{Br}]^2 [\text{M}] = 0 \end{aligned} \quad (42)$$

وبتطبيق حالة الاطراد على  $[\text{H}^*]$  ، يستحصل على :

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_2 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_3 [\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (43)$$

ومن المجموع الجبري للمعادلتين (42) و (43) فإن :

$$2I_a \varnothing 2k_4 [Br]^2 [M] \quad (44)$$

أو

$$[Br] = \sqrt{\frac{I_a \varnothing}{Mk_4}} \quad (45)$$

واللحصول على [H]، تعوض المعادلة (45) في المعادلة

(46) فينتج:

$$[H] = \frac{[H_2] k_1 \sqrt{I_a \varnothing / k_4 M}}{[Br_2] k_2 + [HBr] k_3} \quad (46)$$

الآن بتعويض المعادلتين (45) و (46) في المعادلة (41) يستحصل على

التعبير النظري لقانون السرعة لتكون بروميد الهيدروجين.

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left( \frac{I_a \varnothing}{k_4 [H]} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2[H_2] k_1}{1 + (k_3 [HBr] / [Br_2] k_2)} \quad (47)$$

إذا فرضنا أن التركيز المؤثر للمادة [M] يبقى ثابتاً خلال التفاعل فإن

قانون السرعة للمعادلة (47)، المشتق من الميكانيكية المقترحة يكون مشابهاً لقانون

السرعة المعين تجريبياً للمعادلة (39) حيث :

$$k = 2 k_1 \left( \frac{\varnothing}{k_4 [H]} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

وأن :

$$k' = \frac{k_3}{k_2} \quad (49)$$

وبناءً على ذلك فإنه يمكن اعتبار الميكانيكة المقترحة مقبولة، ولو أن ذلك ليس ضروريًا؛ لأنه في كثير من الحالات يمكن اقتراح أكثر من ميكانيكة للتفاعل نفسه، بحيث تعطي جميعها نفس قانون السرعة.

لذا فمن الضروري إجراء العديد من التجارب والاختبارات لكي يتسنى اختيار الميكانيكة الصحيحة والتي يمكنها تفسير جميع الحقائق العملية التي تم الحصول عليها.

وعند دراسة مثال آخر وهو التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلوروفورم وفي الحالة الغازية، في منطقة الامتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور ( $\lambda < 480 \text{ nm}$ ) لتكوين رباعي كلوريد الكربون و  $\text{HCl}$  كما في المعادلة:



ومن الدراسات الحركية التي أجراها كل من سوماخ Schumacher وولف Wulf تبين أن التفاعل يتبع قانون السرعة التالي :

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = [\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

وبناءً على ذلك فقد اقترح الميكانيكة التالية:

$\text{Cl}_2 + h \gamma$	$\xrightarrow{2\phi I_a} 2\text{Cl}^*$	(a)
$\text{Cl}^* + \text{CHCl}_3$	$\xrightarrow{k_1[\text{Cl}][\text{CHCl}_3]} \text{CCl}_3 + \text{HCl}$	(b)
$\text{CCl}_3 + \text{Cl}_2$	$\xrightarrow{k_2[\text{CCl}_3][\text{Cl}_2]} \text{CCl}_4 + \text{Cl}^*$	(c)
$2\text{CCl}_3^* + \text{Cl}_2$	$\xrightarrow{k_3[\text{CCl}_3]^2[\text{Cl}_2]} 2\text{CCl}_4$	(d)

ومن الخطوات المقترحة أعلاه فإن سرعة تكون  $\text{CCl}_4$  تكون:

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] + k_3 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2] \quad (51)$$

وبما أن  $\text{CCl}_3$  جذر حر فعال لذا فلايجاد تركيزه تطبق طريقة حالة الاطراد ومنها يستحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CCl}_3]}{dt} = 0 = k_1 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3] - k_2 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] \\ - k_3 [\text{CCl}_3]^2 [\text{Cl}_2] \end{aligned} \quad (52)$$

وبتطبيق طريقة حالة الاطراد على  $[\text{Cl}]$  ، كذلك ينتج :

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 = 2\phi I_a - k_1 [\text{Cl}] [\text{CHCl}_3] + k_2 [\text{CCl}_3] [\text{Cl}_2] \quad (53)$$

ومن جمع المعادلتين (52) ، (53) جمعاً جبرياً يكون :

$$2\phi I_a - k_3 (\text{CCl}_3)^2 (\text{Cl}_2) = 0 \quad (54)$$

أو أن :

$$[\text{CCl}_3] = \left( \frac{2\phi I_a}{k_3 \text{Cl}_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (55)$$

وبتعويض المعادلة (55) في المعادلة (51) يستحصل على قانون سرعة

تكون  $\text{CCl}_4$  :

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2 \left( \frac{2\phi}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}} I_a^{\frac{1}{2}} (\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}} 2\phi I_a \quad (56)$$



وإذا افترض أن الحد الأول في الطرف الأيمن من المعادلة (56) أكبر بكثير من الحد الثاني في الطرف نفسه فإن قانون السرعة، المعادلة (56) يختصر حينئذ إلى التعبير المبين في المعادلة (57) :

$$\frac{d[\text{CCl}_4]}{dt} = k_2 \left( \frac{2\phi}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}} (I_a)^{\frac{1}{2}} (\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (57)$$

وهي قانون السرعة التجريبي نفسه والمبين في المعادلة (50) حيث:

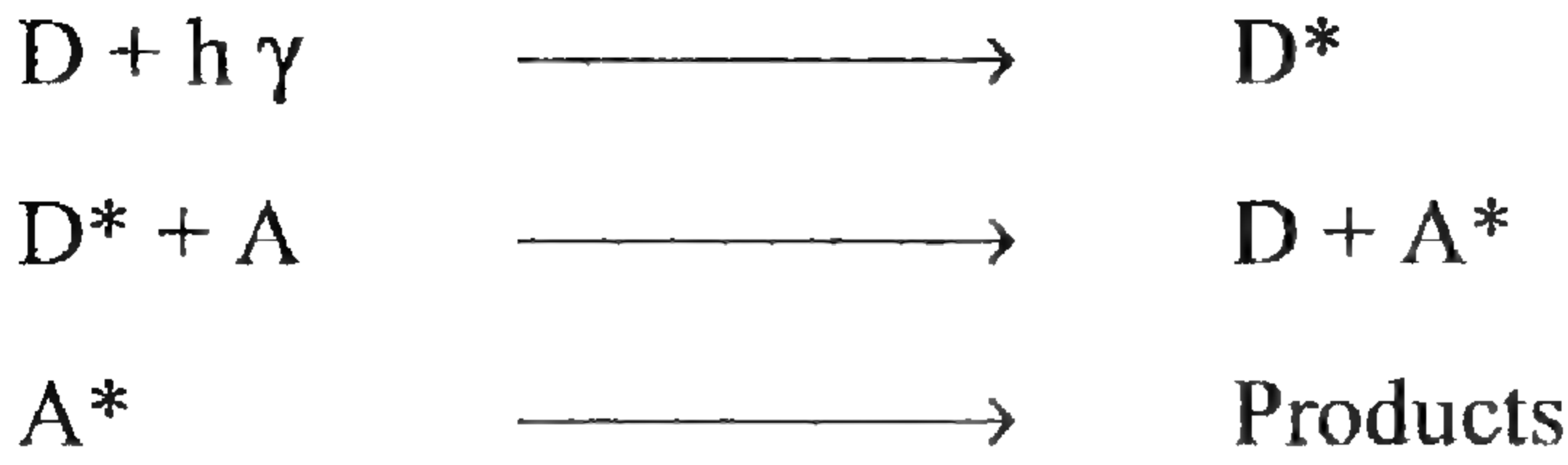
$$k = k_2 \left( \frac{2\phi}{k_3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وفي التفاعلات الكيميائية الضوئية فإن الزمن يقاس بالثواني والتركيز إما بعدد الجزيئات في وحدة الحجم أو بعدد المولات في وحدة الحجم. فعندما يكون التركيز معبر عنه بعدد الجزيئات / سم<sup>3</sup> فإن  $I_a$  يجب أن يعبر عنها بعدد الفوتونات الممتصة بثانية واحدة مقسومة على حجم الوسط الممتص للضوء بوحدات الحجم، وفي حالة التركيز الأخير فإن  $I_a$  تكون معبراً عنها بعدد الإينشتاينات الممتصة بالثانية الواحدة مقسومة على حجم الوسط الماص بوحدات الحجم.

## التحسس الضوئي Photosensitization

يتضمن التحسس الضوئي امتصاص الضوء من قبل جزيئة أو (ذرة) تكون ماصة قوية للضوء يطلق عليها بالمحسس الضوئي ومن ثم انتقال الطاقة الممتصة، بعملية تصادم، من المحسس الضوئي ، الواهب D ، وإلى جزيئة (أو

ذرة) اعتيادية، الكاسب (A) التي لا تمتص الطول الموجي نفسه للضوء الذي يمتصه المحسس الضوئي. ويمكن تمثيل العملية كما يلي :



ومن الخصائص التي يجب أن يمتاز بها المحسس الضوئي هي:

(1) أن يمتلك طاقة كافية لتهيج الكاسب A .

(2) أن يكون بطول عمر بحيث إن التصادم مع الكاسب يكون محتملاً.

وأجريت دراسات التحسس الضوئي في بادئ الأمر على التفاعلات الغازية باستعمال بخار الزئبق كمحسس ضوئي. ومما يمتاز به ذرة الزئبق: عددها الذري العالي وكون الازدواج بين البرم الإلكتروني والأوربتال كبيراً .

أي إنها تمتاز بأن الاحتمال عالٍ للانتقال من الحالة ( $S_0$ ) إلى الحالة الثلاثية ( $^3\text{Hg}^*$ ). وعليه فإنه عند تعرض بخار الزئبق لضوء بطول موجة 253.7 nm يحدث الانتقال الإلكتروني التالي :



وذرة الزئبق المهيجة ( $^3\text{Hg}^*$ ) يمكن أن تشع طاقة التهيج كفسفرة:



ووجد أنه نظراً للسبب السابق أو أن الفسفرة يمكن أن تخمد، وذلك بإضافة بعض الغازات بالنظر لكون ذرة الزئبق المهيجة هي في

الحالة الثلاثية، وبسبب حفظ الزخم الزاوي للبرم (spin angular momentum).

فإن عملية تصادم ذرة الزئبق المهيجة  $^3\text{Hg}^*$  مع الجزيئات (أو الذرات) الاعتيادية سوف يؤدي إلى انتقال الأخيرة إلى الحالة المهيجة الثلاثية. ومن الأمثلة على استعمالات  $^3\text{Hg}^*$  كمحسس ضوئي هي :

(1) تفكك جزيئة الهيدروجين إلى ذرتي هيدروجين كما يلي:



(2) تفكك  $\text{N}_2\text{O}$  إلى نيتروجين وأكسجين :



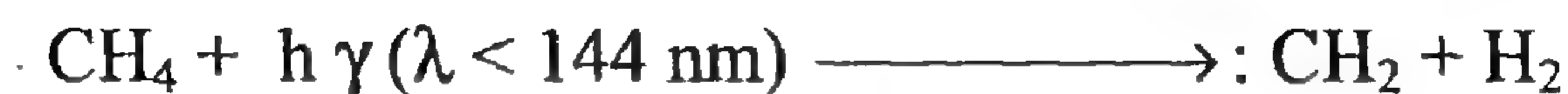
(3) تفكك الأمونيا إلى ذرات هيدروجين وجزيئة هيدرازين حسب الميكانيقة التالية:



(4) تفكك الميثان إلى ذرة هيدروجين وجذر المثيل الحر كما في المعادلة:



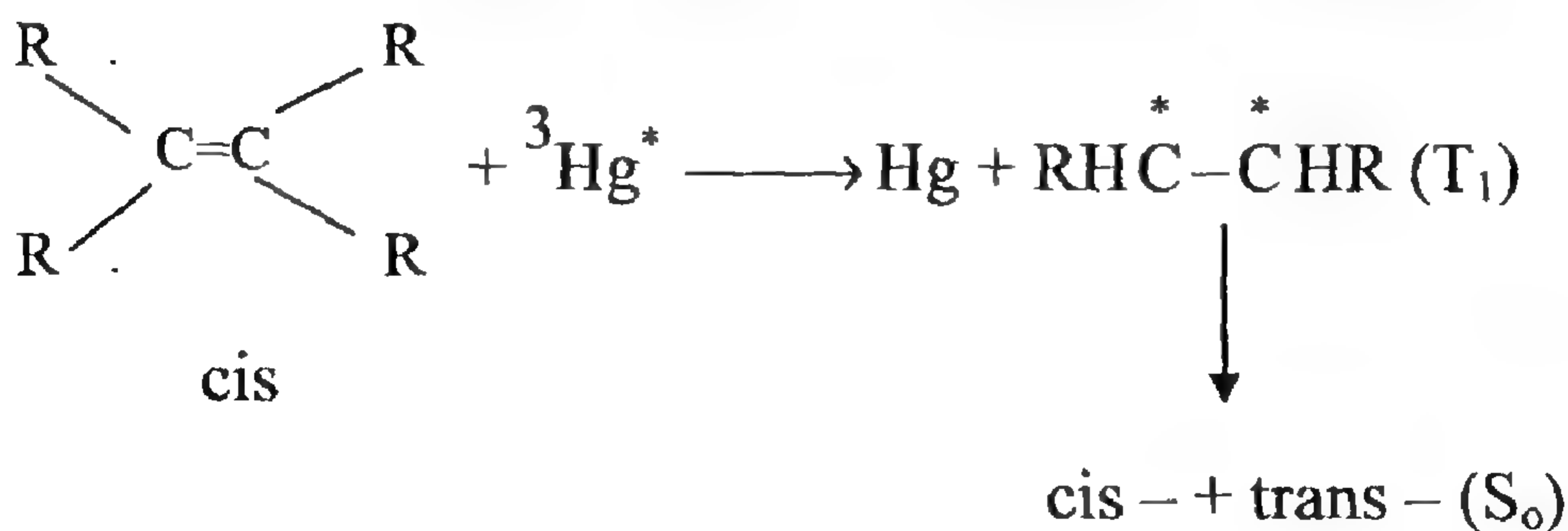
من الجدير بالذكر أن الميثان، الذي لا يمتص في 253.7 nm ، يمتص دون 144 nm\* لذا فقد وجد أن التحلل الضوئي للميثان باستخدام ضوء طول موجته في منطقة امتصاص الميثان يؤدي إلى نتائج مختلفة عن تلك التي لوحظت عند استعمال المحسس الضوئي :



(5) تفاعل الأستلين لتكوين بوليمر (بضمنه البنزين) والهيدروجين الجزيئي حسب الميكانيكية التالية:

$^3\text{Hg}^* + \text{C}_2\text{H}_2$	$\longrightarrow$	$^1\text{Hg} + ^3\text{C}_2\text{H}_2^*$
$\text{C}_2\text{H}_2^*$		$\text{C}_2\text{H} + \text{H}^*$
$\text{C}_2\text{H}_2^* + \text{C}_2\text{H}_2$		$(\text{C}_2\text{H}_2)_2$
$(\text{C}_2\text{H}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	$\longrightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_6$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$		$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}$

(6) تحول الأوليفينات من حالة التجاور إلى التقابل (cis – trans)



(7) تفكك الكحولات البسيطة مثلاً الكحول الميثيلي :

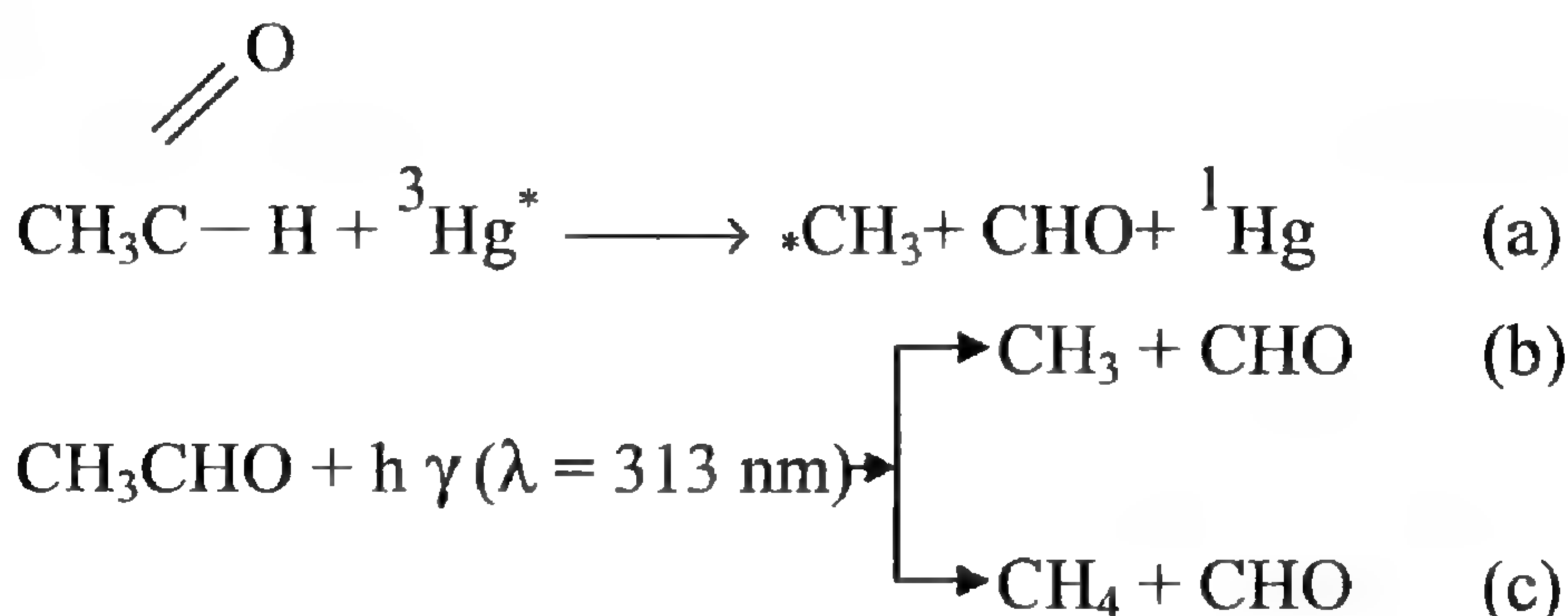




(8) تفكك الكيتونات والألدهيدات :



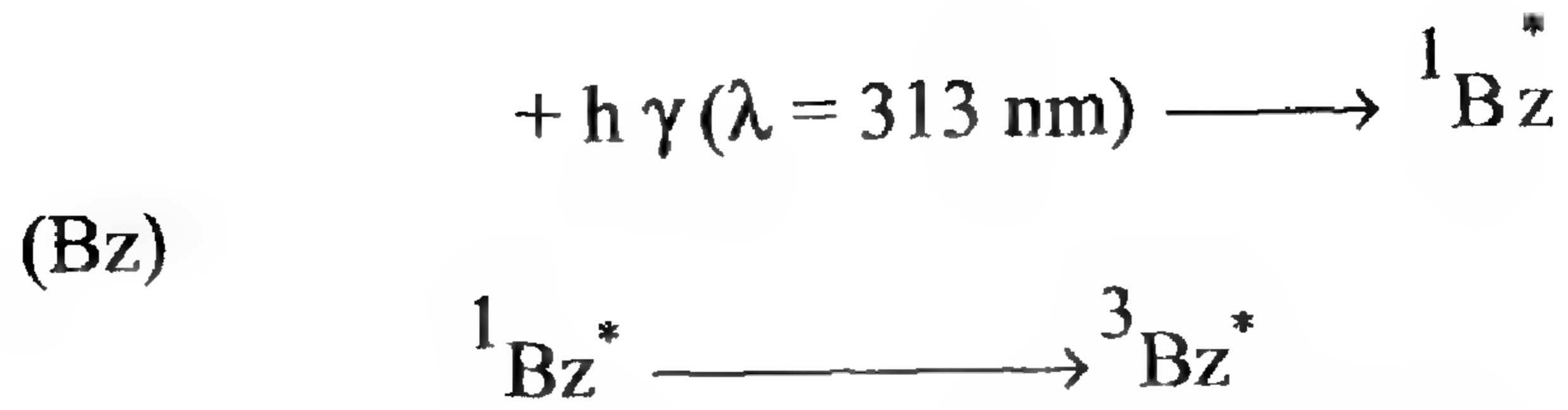
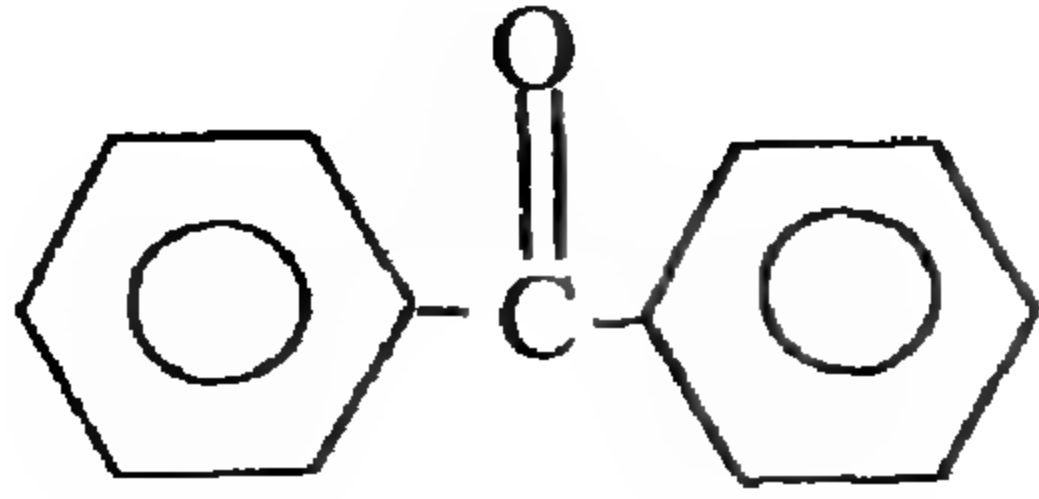
يلاحظ أن نتائج تفكك الأسيتون بعملية التحسس الضوئي هي نفس النتائج المتكونة من الإشعاع المباشر. أما في حالة التفكك الضوئي للأستالدهايد فقد وجد أن نتائج التفكك المحسس ضوئيًا تختلف عن النتائج المتكونة بالإشعاع المباشر باستخدام ضوء طول موجته 313 nm، كما هو مبين في المعادلات التالية:



وقد فسرت النتائج المتكونة بالإشعاع المباشر على أساس أن العملية (b) تحدث من الحالة المهيجة الثلاثية للجزيئي، كما هي الحالة في العملية (a)، بينما العملية (c) تحدث من الحالة المهيجة الأحادية بعملية تفكك مباشر (عملية جزيئية داخلية intermolecular process).

ومن الذرات التي يمكن أن تستعمل كمحسس هي Na ، Zn ، Cd... إلخ. أما في المحاليل فإن أكثر المحسسات تأثيرًا هي الحالات الثلاثية للجزيئات الأروماتية مثلًا البنزوفينون، النفثالين، الأنثراسين .. إلخ. وأن أكثرها شيوعًا هو البنزوفينون.

فعند تعرض محلول البنزوفينون إلى ضوء طول موجته 313 nm يحدث أول الأمر انتقال إلكتروني إلى الحالة المهيجة الأحادية، ومن ثم بعملية عبور ما بين الحالات، تتحول إلى الحالة المهيجة الثلاثية كما هو مبين أدناه:



ويستعمل البنزوفينون كمحسس في العديد من التفاعلات الكيميائية الضوئية، مثلًا تفكك الكيتونات والألدهيدات، أو تحول الأوليفينات من حالة التجاور إلى حالة التقابل وبالعكس.

\* \* \*

## الباب الرابع

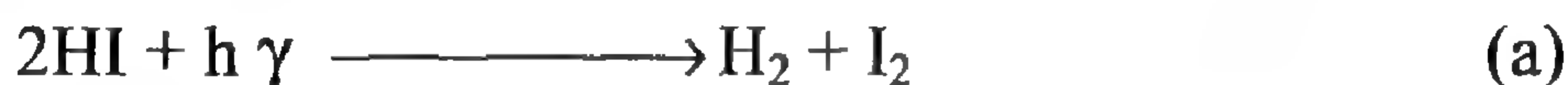
### التفاعلات الكيميائية الضوئية لبعض المركبات

#### Photochemical Reactions of Some Compounds

لأجل إعطاء فكرة مبسطة عما يحدث للجزيئة المهيجة من تغيرات عند تحولها إلى ناتج التفاعل نذكر بعض الأمثلة لتفاعلات كيميائية ضوئية لبعض المركبات :

#### (1) تفكك يوديد الهيدروجين HI :

تتصف جزيئة يوديد الهيدروجين بأن لها طيف مستمر على مدى من أطوال الموجات (282 nm ، 253 nm ، 207 nm) ؛ لذا فعند تعرض جزيئة HI لأي طول موجة في منطقة الطيف المستمر يحدث التفاعل التالي:



وقد اقترح بأن الخطوة الأولى في التفاعل هي تفكك HI وبمنتوج كم يساوي واحدًا.



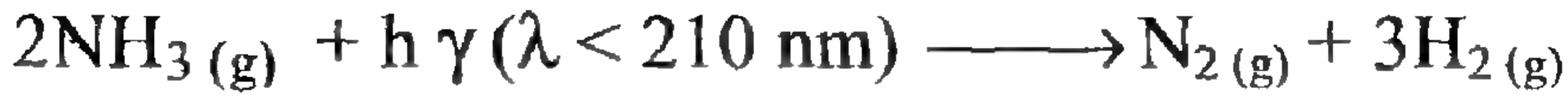
تتبعها التفاعلات الثانوية التالية :



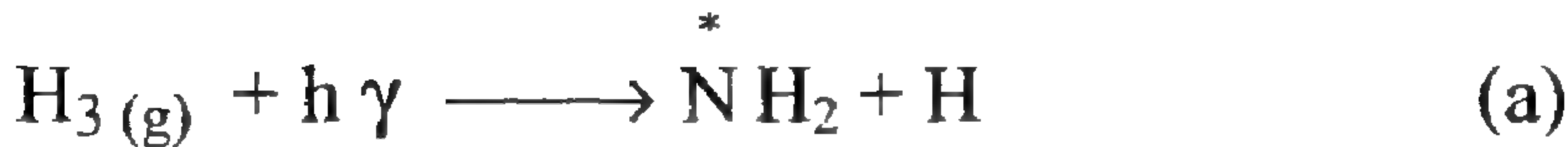
ويلاحظ أن مجموع المعادلات (d + c + b) يعطي المعادلة (a) ، أي تفكك جزيئتين من HI لكل فوتون ممتص، وهذا هو ما وجد تجريبيًا ( $\phi=2$ ).

## (2) الأمونيا $\text{NH}_3$ :

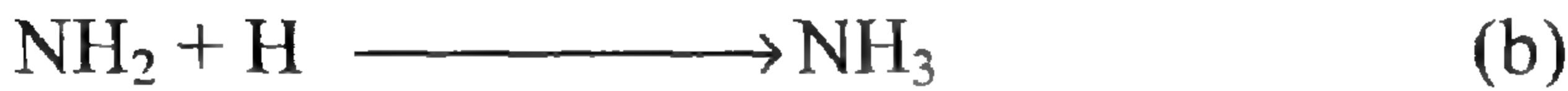
بالنظر لقوة الرابطة N-H ، لذا فلا بد من الحاجة إلى ضوء طول موجته أقل من 250 nm لأجل تفكك الرابطة. لقد وجد أن التفاعل الكيميائي الضوئي للأمونيا يعطي النتروجين والهيدروجين كما يلي :



وإن منتج كم التفاعل هو حوالي 0.25 . وبناء على هذه المعلومات إضافة إلى معلومات أخرى، فقد اقترح أن الخطوة الأولية في التفاعل الكيميائي الضوئي لابد أن تكون:



ثم تتبعها التفاعلات الثانوية التالية :

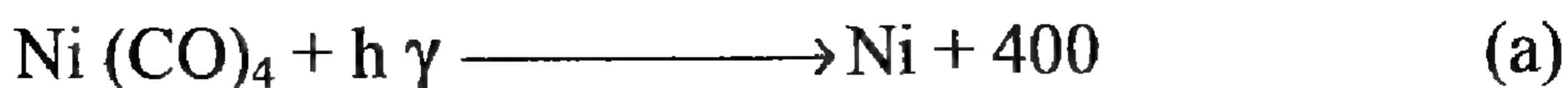


ومن التفاعلات المبينة أعلاه يمكن تعليل سبب كون منتج الكم واطناً إذ أن الأمونيا كما يلاحظ، تتكون في الخطوات (b) و (e).

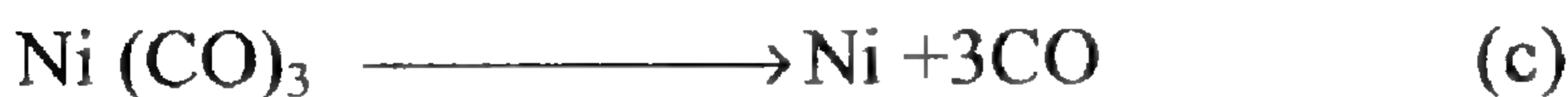
## (3) رباعي كربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$ :

لقد وجد أن  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  في محلول  $\text{COI}_4$  يعاني تفككا تاماً إلى فلز النيكل وأحادي أوكسيد الكربون بفعل الضوء  $(\lambda = 301-313 \text{ nm} , 366 \text{ nm})$ .





وقد وجد كذلك بأن منتوج كم تكون (CO) يتراوح بين 2.2–2.8. ولكون منتوج كم تكون CO أقل من أربعة فقد اقترحت الميكانيكية التالية:

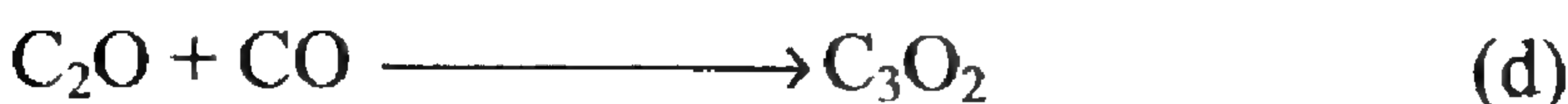
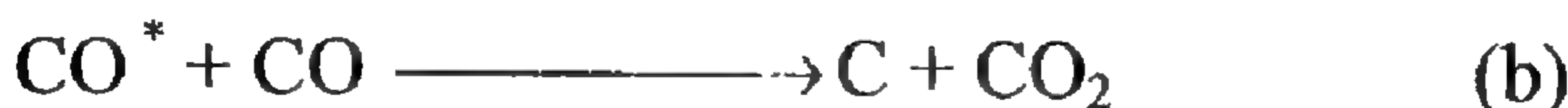
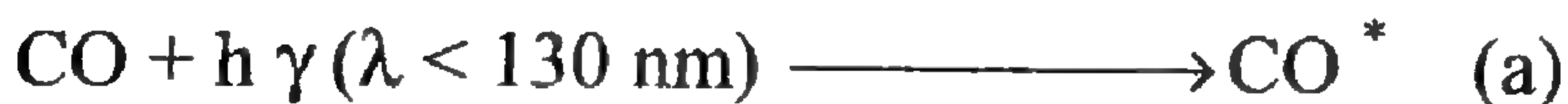


والتفاعلات (c) و (d) هما من التفاعلات الثانوية الحرارية ويفسر التفاعل (d) سبب كون منتوج كم تكون CO أقل من أربعة.

#### (4) أحادي أوكسيد الكربون (CO):

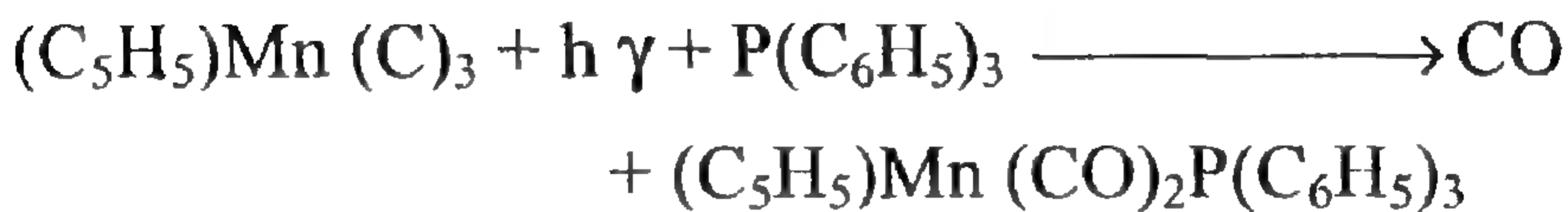
تقع ذروة الامتصاص لطيف امتصاص أحادي أوكسيد الكربون CO قرب  $\lambda = 150 \text{ nm}$ . وفي هذا الضوء لا توجد طاقة كافية لتحطيم رابطة C–O القوية.

ولكن مع ذلك فقد لوحظ تفكك CO وتكون  $\text{CO}_2$  و  $\text{C}_3\text{O}_2$ . لذلك فقد اقترح بأن هذه النواتج تكونت من تفاعل الجزيئة المهيجة  $\text{CO}^*$  مع جزيئة أخرى اعتيادية كما يلي :



ومن الميكانيكية المبينة سابقاً يتوقع أن يقل منتوج الكمّ لمثل هذا النوع من التفاعلات كلما قل ضغط المادة المتفاعلة، حيث تفقد بعض الجزيئات المهيجة طاقة تهيجها بعملية فلورة ، وذلك في الضغوط المنخفضة.

(5) إحلال ليجاند (legand) بآخر كما في المثال التالي :



حيث تم إحلال (CO) بليجاند آخر.

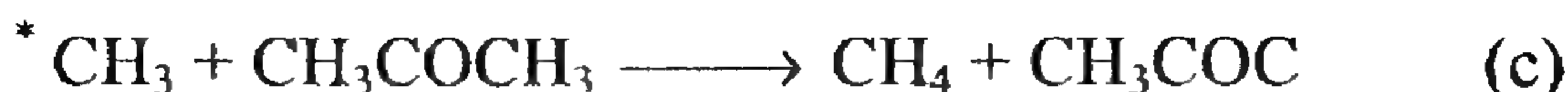
(6) الكيتونات :

تمتص الكيتونات دون  $\lambda = 300 \text{ nm}$  بقليل ، لذا فبتعرضها إلى ضوء طول موجته  $\lambda = 313 \text{ nm}$  فإنها تعاني بعض التغيرات التي تعتمد على هيكل الكيتون.

فقد وجد مثلاً بأن تعرض بخار الأسيتون إلى  $\lambda = 313 \text{ nm}$  يؤدي إلى تكون أحادي أوكسيد الكربون والإيثان وقليل من الميثان وثنائي استيل  $(CH_3CO)_2$ . ولوحظ أن تكون هذه النواتج يعتمد على درجة حرارة التفاعل الكيميائي الضوئي.

فعند إجراء التفاعل في درجة 120 م° تتكون CO و  $C_2H_6$  مع قليل من  $CH_4$  وأن منتوج كمّ تكون أحادي أوكسيد الكربون هو واحد. وكلما زادت درجة حرارة التفاعل الكيميائي الضوئي تزداد نسبة الميثان على حساب تكون  $C_2H_6$ . وبناء على هذه المعلومات فقد اقترحت الميكانيكية التالية:



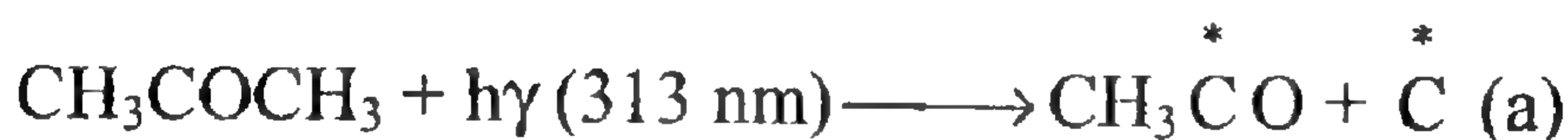


والخطوة (c) تكون مفضلة على الخطوة (b) في الدرجات الحرارية العالية، وهذا ما يفسر زيادة نسبة الميثان على حساب نسبة الإيثان.

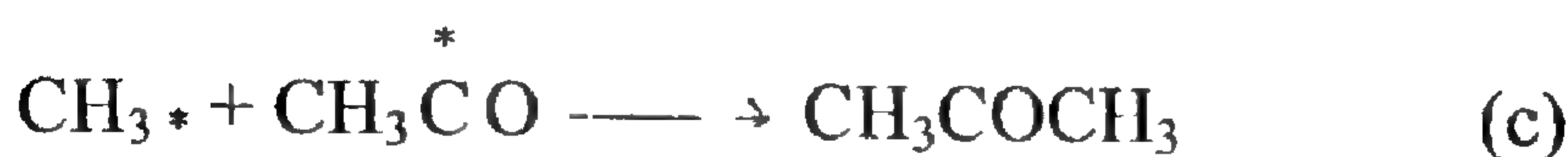
ولإثبات تكوّن جذر المثيل الحر خلال التفاعل. فقد لوحظ بأن إضافة مقدار من غاز الأكسجين يؤدي إلى عدم تكون الميثان والإيثان وذلك بسبب تفاعل الأوكسجين مع جذر المثيل الحر.

وعند إجراء التفاعل الكيميائي الضوئي للأسيتون في درجات حرارة أقل من 120 م يقل منتج كم أحادي أوكسيد الكربون عن الواحد، ومن ضمن النواتج المتكونة هو الثنائي أستيل  $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ .

وتكوّن المركب الأخير يعطي فكرة عن الخطو الأولية في التفاعل (الخطوة a) وعليه فقد اقترح الميكانيكية التالية :

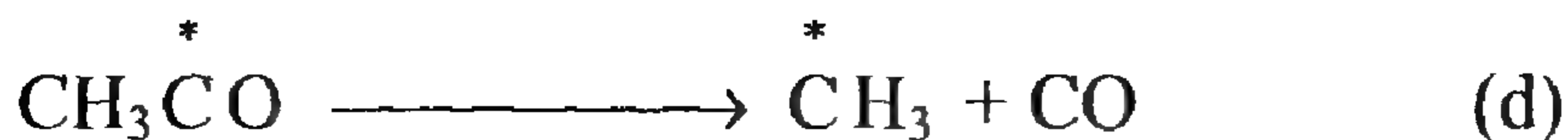


ثنائي أستيل



وفي درجات حرارة أعلى من 120 م يتفكك جذر الأستيل الحر

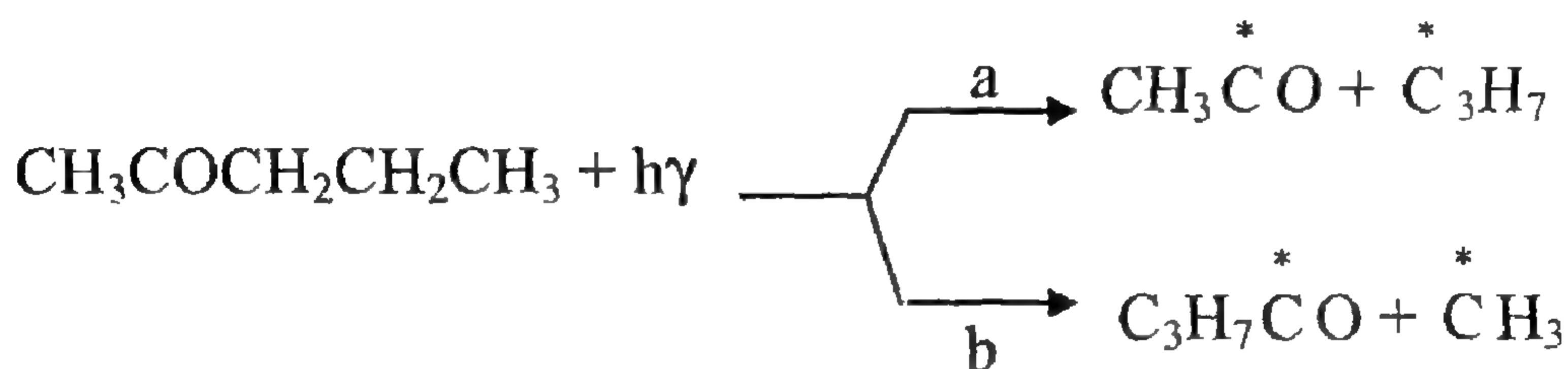
$(\text{CH}_3 \overset{*}{\text{C}} \text{O})$  مكوناً أحادي أوكسيد الكربون وجذر المثيل كما في المعادلة (d):



ومن الميكانيكية المقترحة المبينة أعلاه يمكن تعليل سبب كون منتج كم أحادي أكسيد الكربون أقل من واحد، في درجات حرارة أقل من 120 م، وذلك بسبب الخطوتين (b) ، (c) ، يظهر مما تقدم بأن العملية الرئيسية في التفاعل الكيميائي الضوئي للأسيتون هي تحكم الأصرة (C-C) المتاخمة لمجموعة الكربونيل.

ويطلق على هذه العملية بتفاعل نورش من النوع I - أو (الأول). أما في الكيتونات التي تحتوى على ذرة هيدروجين في الموقع (γ) من مجموعة الكربونيل فبالإضافة إلى التفاعل أعلاه، يحدث نوع آخر من التفاعل المميز يعرف بتفاعل نورش من النوع II- (الثاني).

ولتوضيح ذلك يؤخذ التحلل الضوئي لـ 2- بنتانول ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ). فعند امتصاص جزيئة 2- بنتانول للضوء تحدث التفاعلات التالية :

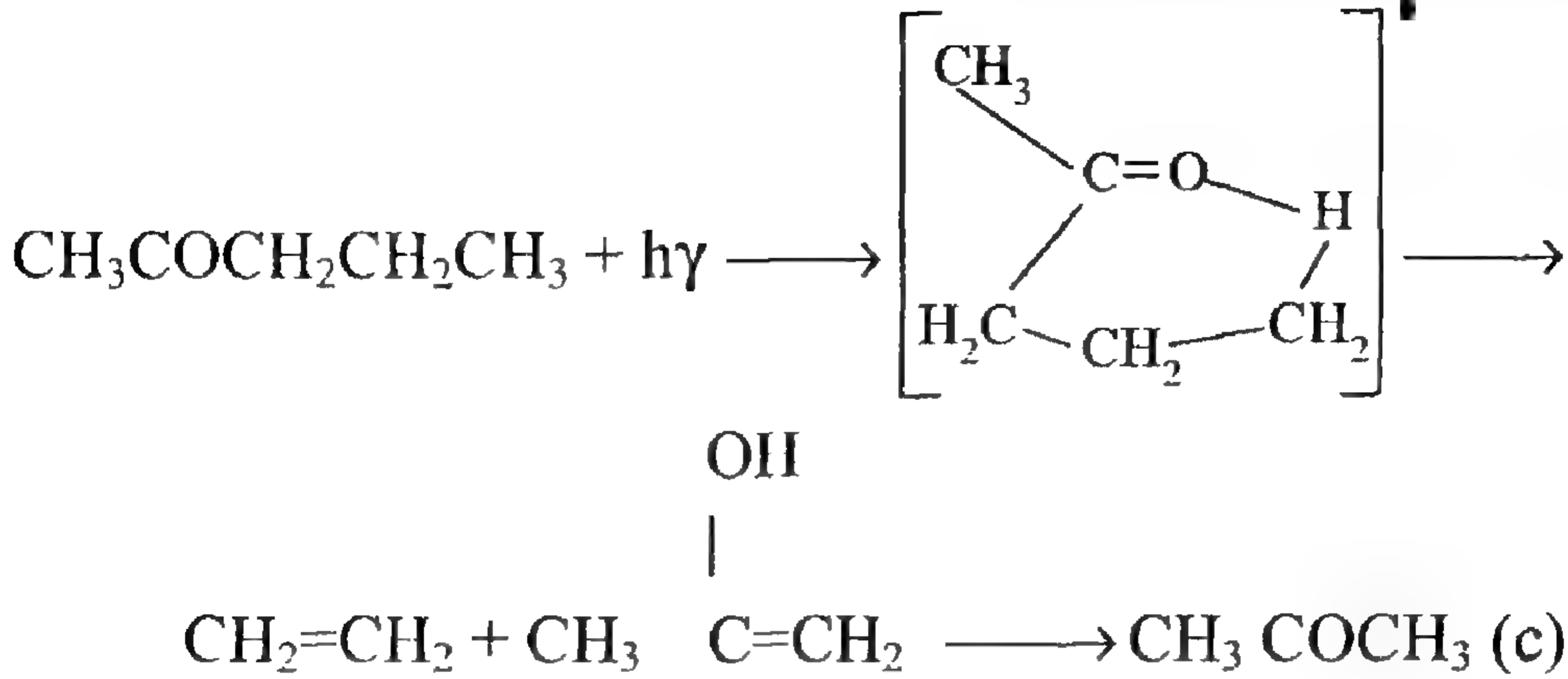


ووجد أن حدوث العمليتين (a) و (b) يعتمد على طول موجة الضوء المستخدم، فعند استخدام ضوء بطول موجي طويل تتحطم أضعف الرابطين (أي العملية a) .

أما في حالة إجراء التهيج باستخدام طول موجة قصيرة حينئذ يمكن للرابطة القوية أن تتحطم كذلك، تفاعل (b). وفي الحقيقة فإن قوة الرابطة تعتمد

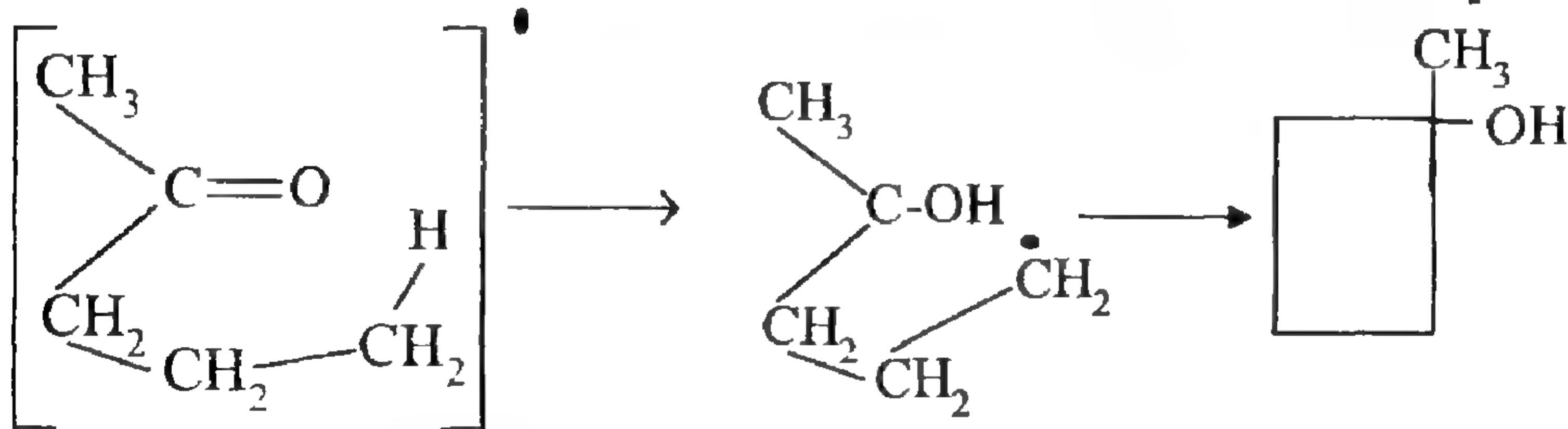


على استقرارية الجذور الحرة المتكونة. أما تفاعل نورش من النوع II- الذي تعانيه الجزيئة فيمكن توضيحه بالمعادلة التالية :

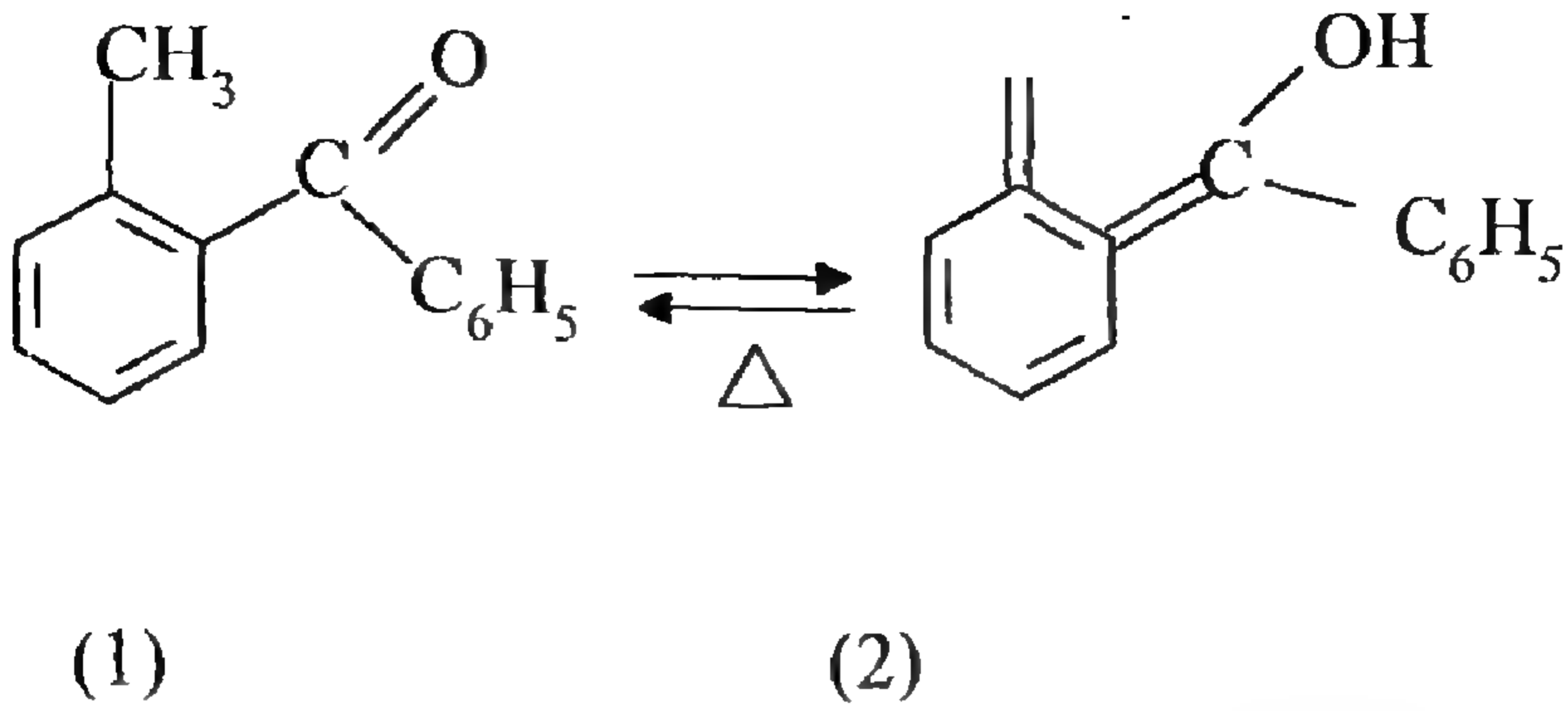


ونرى في التفاعل السابق، المعادلة (c)، فإن الجزيئة المهيجة تأخذ الشكل الحلقي السداسي لأجل تسهيل عملية انتقال ذرة الهيدروجين من الموقع (γ) وإلى ذرة الأوكسجين لمجموعة الكربونيل.

وبسبب هذه العملية تنقسم الجزيئة المهيجة مكونة جزيئة أثيلين وأسيتون. يمكن للمركب الوسطي، المتكون عند انتقال ذرة الأوكسجين، أن يغلق إلى السايكلو بيوتان كما في المعادلة التالية :



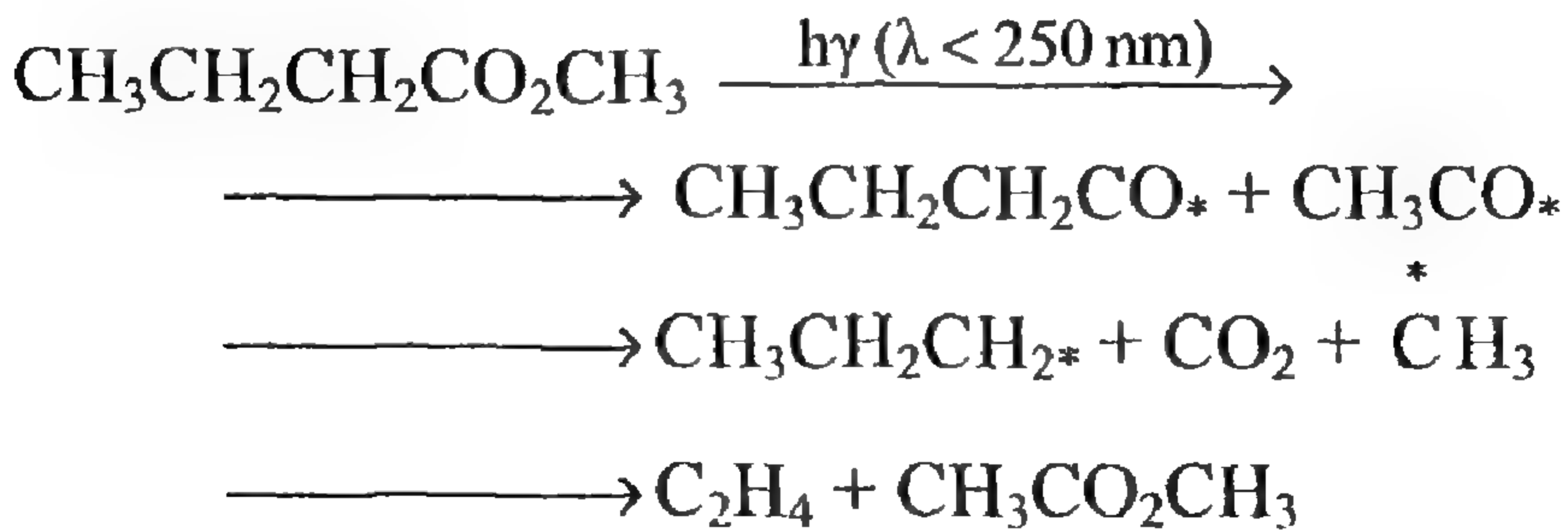
وبسبب تفاعل نورش من النوع II- فإن بعض الكيتونات المحتوية على هيدروجين في الموقع (γ) تستعمل كعامل استقرارية (stabilizer) في البلاستيكات فمثلاً مركب الأورثو - ميثيل بنزوفينون (I) يستعمل كواق للبلاستيكات من تأثير الأشعة فوق البنفسجية، ويمكن توضيح دورته كواق من المعادلة التالية :



فعند تعرض البلاستيك المحتوي على المركب (1) للأشعة فوق البنفسجية، فإن جزيئات الأورثو - بنزفينون (1) سوف تمتص هذه الأشعة ونتيجة لذلك تعاني عملية انتقال هيدروجين من الموقع (γ) (مجموعة المثل في الموقع أورثو) وإلى ذرة الأوكسجين لتكون المركب الوسطي (2) .

وبما أن الأخير (2) هو الشكل الأينولي للكينون (1)، لذا فإنه وبإجراء عملية كيميائية لا ضوئية يحرر المادة الأولية (1)، ويمكن لهذه العملية أن تعاد عدة مرات وبذلك يجنب البلاستيك التلف.

وتسلك الألهيدات، والأحماض ، والأسترات والأنهايدرات التفاعلات الكيميائية الضوئية نفسها التي تعانيها الكيتونات وعلى سبيل المثال فإن مادة المثل بيوتيرت، عندما تعاني تحللًا ضوئيًا تعطي النتائج التالية :



## التصوير الفوتوغرافي Photography

يتكون الرق المستعمل للتصوير من صفيحة، بلاستيكية أو زجاجية، مطلية بمستحلب (Emulsion) من مادة حساسة للضوء كيلورات بروميد الفضة الدقيقة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوريد الفضة.

ويصنع المستحلب، عادة من دقائق بلورات بروميد الفضة المعلقة في محلول جيلاتيني. ولأجل الحصول على رق بحساسيات خاصة يضاف إلى المستحلب أنواع خاصة من المركبات الكيميائية.

إن العملية الكيميائية الضوئية الأساسية في تكوين الصورة على الرق هي تحول بروميد الفضة إلى فضة كما في المعادلة :



وتعتمد عملية التصوير - أي تكوين الصورة - على المدة الزمنية التي يعرض فيها الرق إلى الضوء بواسطة آلة التصوير فإذا عرض الرق لفترة زمنية طويلة نسبياً فعند ذلك يتحول جميع بروميد الفضة إلى فضة.

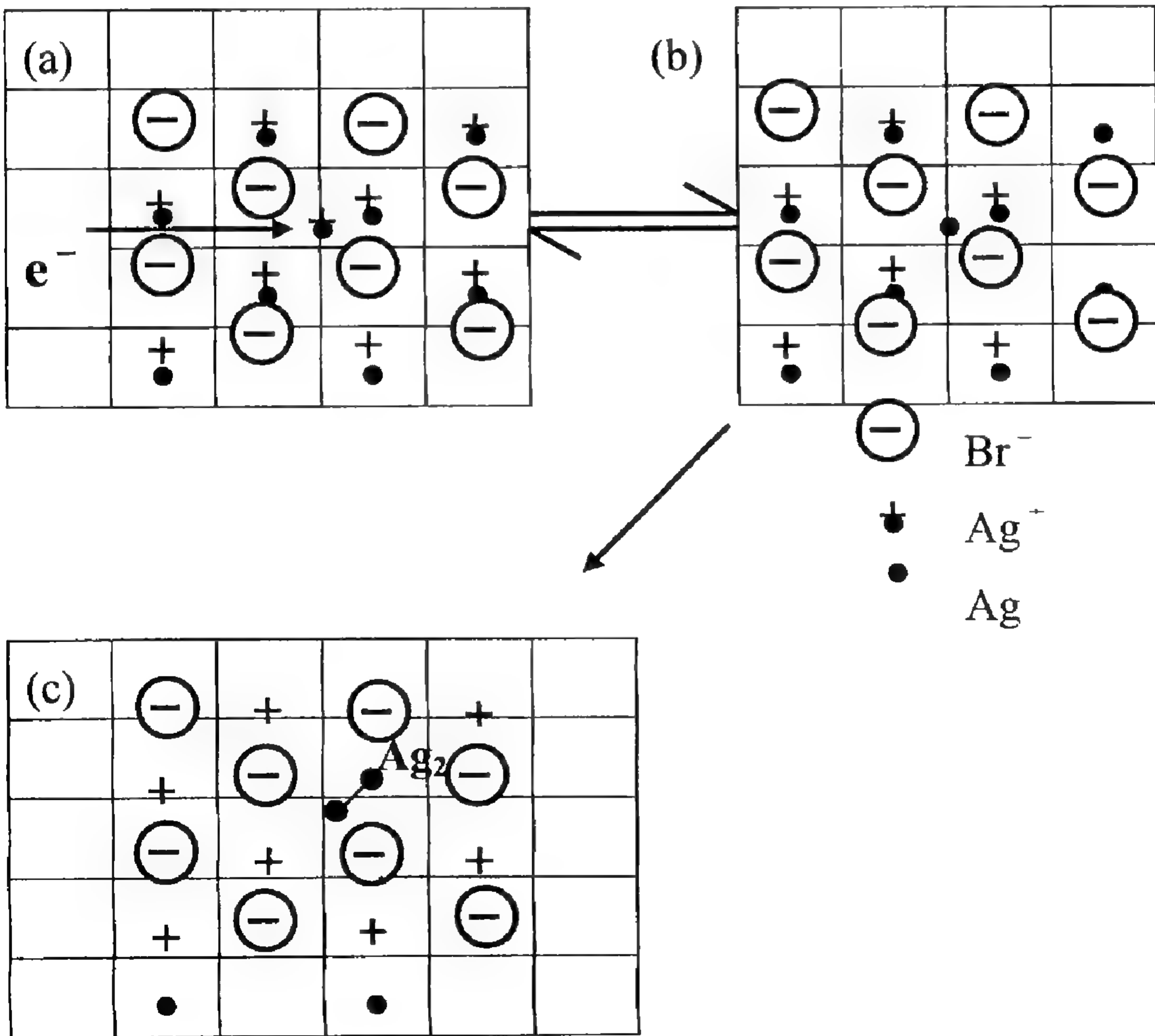
ولا تتكون في هذه الحالة أية صورة. لذا ففي عملية التصوير يعرض الرق للضوء لمدة زمنية قصيرة وبذلك يتحول جزء من بروميد الفضة إلى فضة مكوناً صورة غير مرئية كامنة (latent image).

ويعامل الرق بعد ذلك بمادة مختزلة (كالهيدروكوينون أو اوكزلات الحديدوز) لفترة زمنية معينة لأجل تحول قسم آخر من  $\text{AgBr}$  إلى  $\text{Ag}$ . في هذه العملية الأخيرة تسلك الصورة الكامنة (المكونة من الفضة المترسبة) كمحفز للاختزال ولذا تترسب الفضة حيث توجد الصورة غير المرئية.

يراعى في عملية معاملة الرق بالمادة المختزلة عدم إطالة المدة وإلا ترسبت جميع الفضة، وعند ذلك لا تتكون أية صورة. بعد عملية الإختزال تجرى عملية أخرى تعرف بعملية تثبيت الصورة .

وتتم في هذه العملية إذابة  $\text{AgBr}$  المتبقي على الرق وذلك بمعاملة الرق بمحلول خاص مثل محلول ثايو سلفات الصوديوم (الهيبو). وفي النهاية تتكون صور للفضة المترسبة وينسب تعتمد على مقدار الضوء المتسلم من قبل ذلك الجزء من الرق، حينذاك يكون الفلم جاهزاً للطبع.

قبل الدخول إلى موضوع ميكانيكية التفاعلات التي تؤدي إلى تكون الصورة، لابد من إعطاء فكرة عن التركيب البلوري لبروميد الفضة.





إن بروميد الفضة عبارة عن مادة جامدة وبتركيب بلوري من أيونات الفضة ( $Ag^+$ ) والبروم ( $Br^-$ ). وبما أن البلورة تتكون من مائع وتجمع عشوائي للأيونات، فإنه بالإضافة إلى وجود مناطق انتظام في الشبكة البلورية (تشابك منتظم من صفوف من الأيونات) فهناك فراغات وأخرى تحتوى على أيونات بينية. انحصرت في هذه الأماكن بين صفوف الشبكة (a) [الشكل السابق]. ووجود هذه الفراغات يسبب تشوهات Defects في التركيب البلوري، إذ تكوّن هذه الأيونات البينية والفراغات عيوبًا في البلورة تكون بمثابة المصيدة (Trap) لاصطياد الإلكترونات المارة. وتكون هذه المناطق جوهريّة لتكوين الصورة الكامنة.

أما كيفية تكوّن الصورة الكامنة فيمكن توضيحها استنادًا إلى نظرية ميتشل (Mitchell) وموت (Mott). وتتص هذه النظرية على أن التفاعل الكيميائي الضوئي الأولي هو تكوين ذرة بروم وإلكترون بفعل الضوء الساقط كما في المعادلة التالية :



وهذا الإلكترون المتحرر نتيجة امتصاص الفوتون إما أن يتحد مع ذرة البروم فيسير التفاعل عندئذ بالاتجاه المعاكس، أو أن يسير خلال الشبكة البلورية فيقع في منطقة تشوه تحتوي على أيون فضة فيتحد معه مكونًا ذرة فضة.

وتعرف هذه الذرة بالبقعة الممهدة للصورة (Pre-image speck) ويمكن

توضيح العملية المبينة أعلاه في الشكل السابق a ، b:



وتكون ذرة الفضة غير مستقرة إذ يمكن أن تؤدي إلى تكوين أيون مرة ثانية، كما في الشكل السابق a ، b وتحصل على الطاقة اللازمة من طاقة الاهتزاز في البلورة، ولذلك يكون عمر البقعة الممهدة للصورة قصير جدًا ويمكن إطالته بتخفيض درجة الحرارة.

وتحدث الخطوة الثانية في عملية تكوين الصورة عندما يصل إلكترون ثاني إلى البقعة الممهدة للصورة أو بالقرب منها مؤديًا إلى تكوين ذرة فضة ثانية وعند ذلك تتكون الصورة الجزيئية.



كما في الشكل السابق b ، c.

ولقد وجد أن استقرارية  $\text{Ag}_2$  هي أكثر من استقرارية  $\text{Ag}$  في درجات حرارة الغرفة. والخطوة الثالثة تبدأ عندما يتحد  $\text{Ag}_2$  مع أيون فضة مجاور مكونًا الأيون غير المستقر  $\text{Ag}_3^+$  وهذا بدوره يتحد مع الإلكترون الثالث الذي يصل إلى تلك المنطقة.

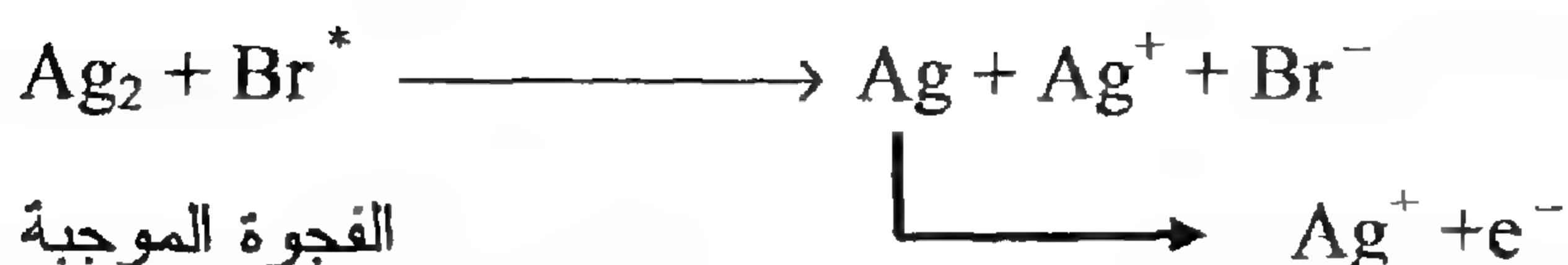


كما يتحد  $\text{Ag}_3$  بسهولة مع أيون فضة آخر مكونًا الأيون المستقر الهرمي  $\text{Ag}_4^+$ ، وهو الصورة الكامنة.



ولقد تبين مما سبق أن لكل إلكترون متحرر تتكون ذرة بروم. بما أن أيون البروم في المشبك البلوري يكون محاطًا بأيونات الفضة الموجبة، لذا فعند تحرر الإلكترون وتكون ذرة البروم المتعادلة تتكون مواضع ( فجوات ) تحمل شحنة موجبة كما هو مبين في [الشكل التالي a].

وتتزعج هذه الفجوات إلى سطح البلورة بعملية انتقال إلكترون من أيون البروم المجاور لذرة البروم والقريب إلى سطح البلورة. يمكن أن تؤدي هذه الفجوات الموجبة عند وصولها إلى سطح البلورة إلى إتلاف الصورة الجزئية كما هو مبين في المعادلة التالية:



لذا فوجود كميات ضئيلة من الكبريت في جيلتين المستحلب يساعد في عملية التصوير. وعمل الكبريت هنا هو لتكوين  $\text{Ag}_2\text{S}$  على سطح البلورة والذي بدوره يتحد مع ذرة البروم (في الفجوة الموجبة) وبذلك يحمي الصورة الجزئية، كما هو مبين في المعادلة التالية:



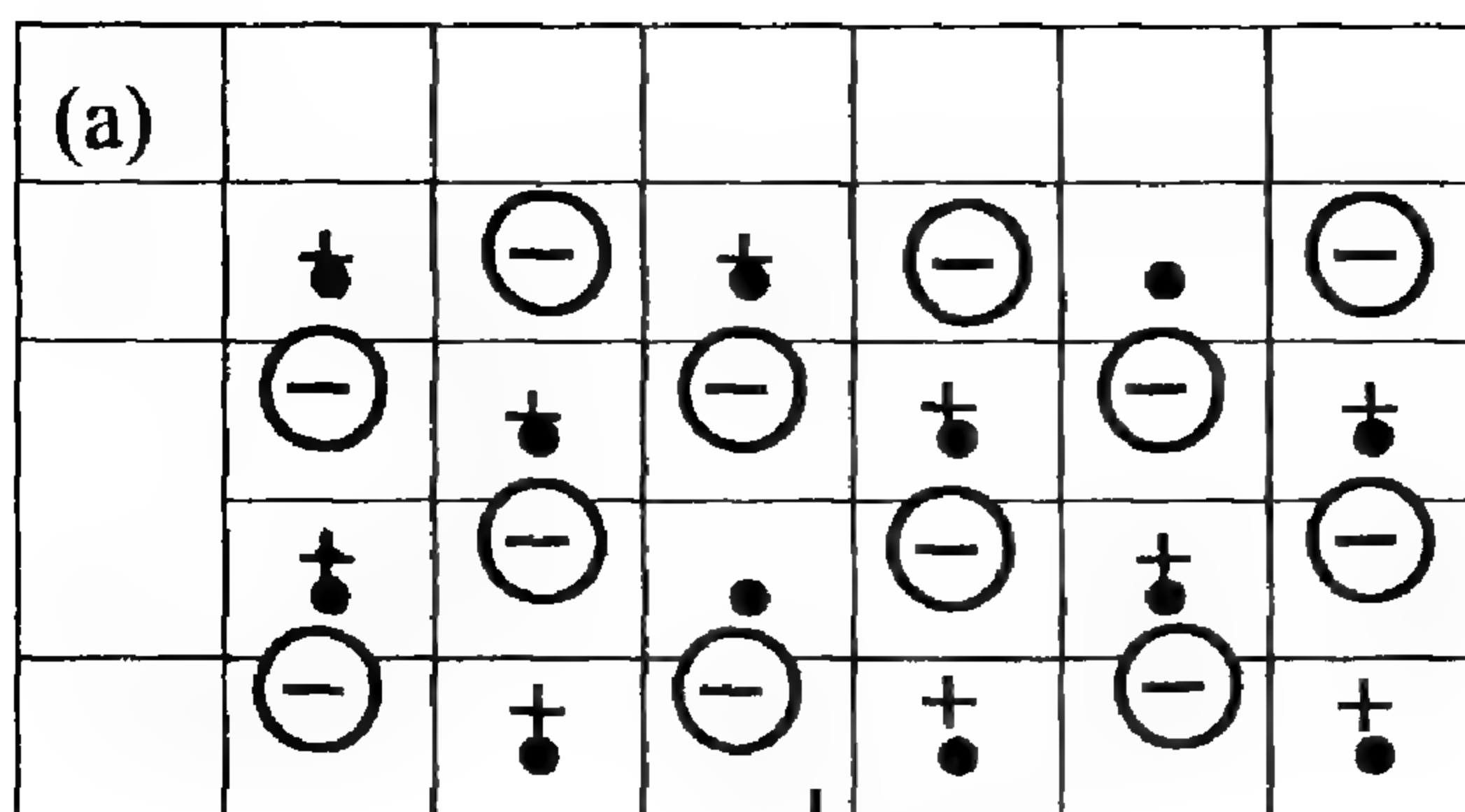
أما بخصوص عملية التحميض أو تثبيت الصورة فهي في الحقيقة عبارة عن عملية تحفيز تحدث مع جميع الحبيبات المعلقة في المستحلب والمحتوية على الصورة الكامنة. إن عمل المثبت ينحصر في تجهيز الإلكترونات لنمو الصورة كما يظهر في المعادلة التالية:



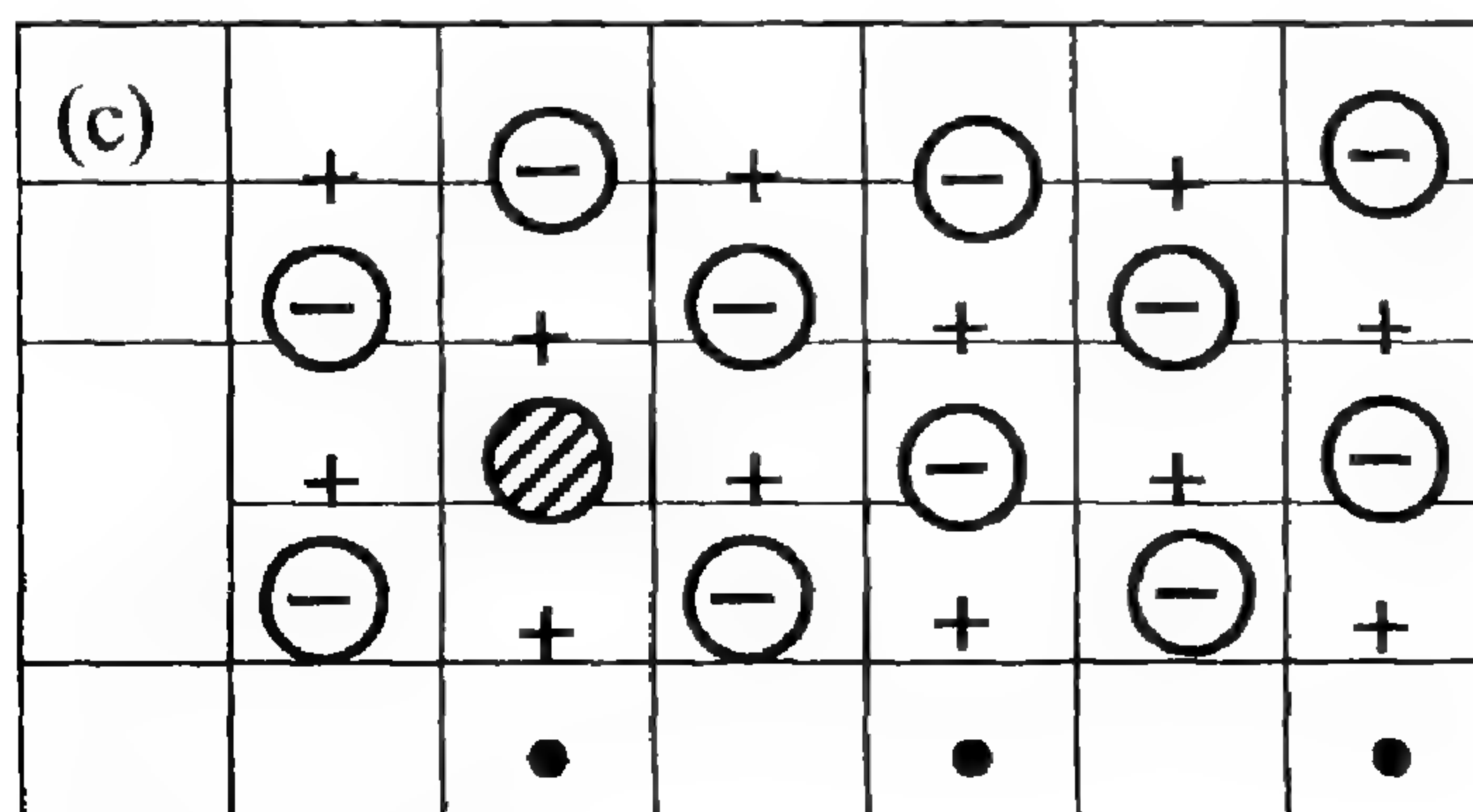
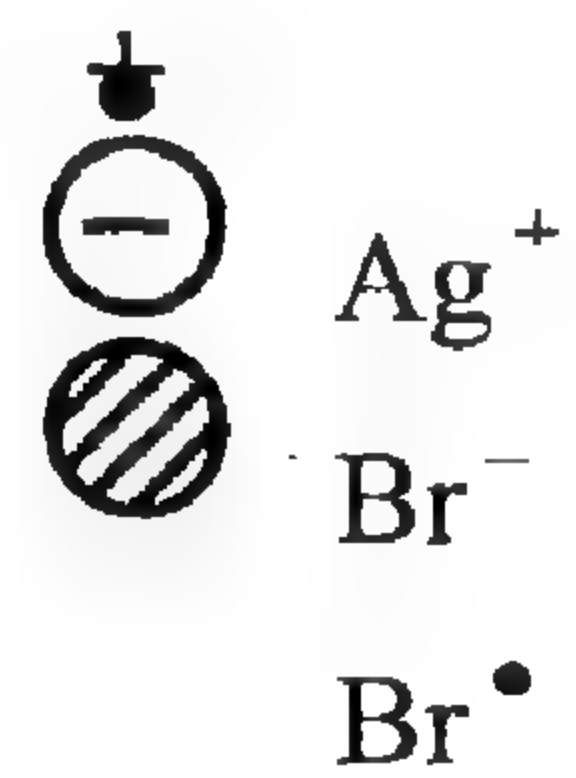
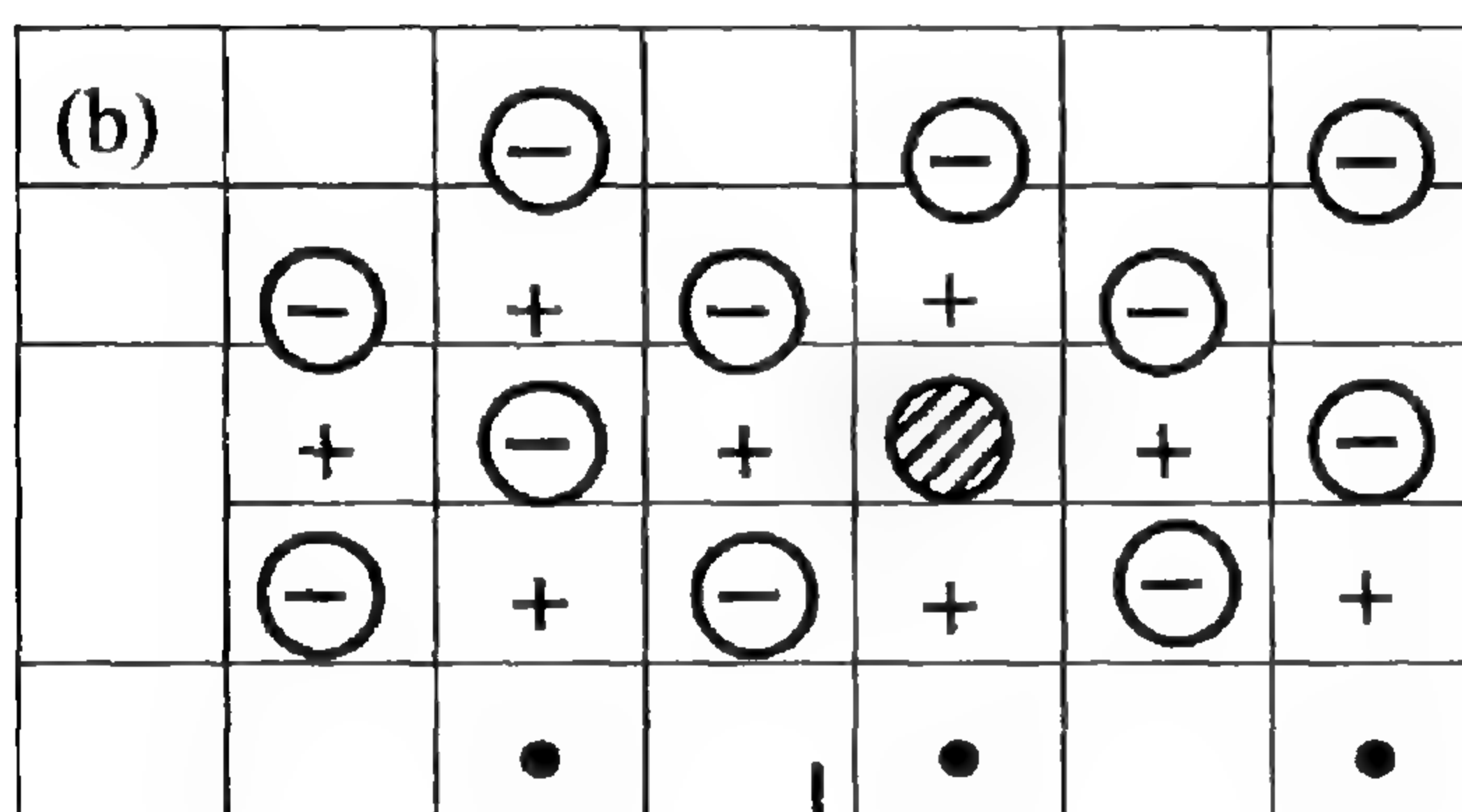
ومن خواص الفضة عندما تكون في تماس مع بلورة بروميد الفضة، أنها تتحد مع أيون الفضة مكتسبة بذلك شحنة موجبة كما هو مبين في المعادلة التالية:



وبهذه الطريقة تستمر العملية وتتكون الصورة.



$-e^-$

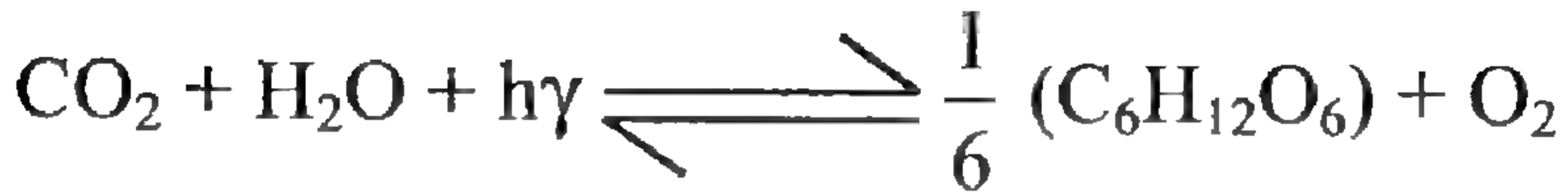




## التركيب الضوئي Photosynthesis :

تعد عملية التركيب الضوئي أحد أهم التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تحدث في الطبيعة، وهي تعد كذلك من التفاعلات المحسنة ضوئياً.

وهنا تعمل صبغة الكلوروفيل (a) (المحسس) على تفاعل ثنائي أكسيد الكربون والماء بفعل ضوء الشمس لتكوين مواد كربوهيدراتية كما في المعادلة:



ويحتاج التفاعل المبين أعلاه إلى طاقة تنشيط تساوي 468.2 كيلو جول لتفاعل مول واحد من  $\text{CO}_2$ ، أي امتصاص ضوء طول موجته 230 nm أو أقل، ومثل هذه الأشعة لا تصل إلى الأرض من ضوء الشمس.

ولكن مع ذلك تحدث عملية التركيب الضوئي في النباتات الحية بوجود صبغة الكلوروفيل (a) وضوء طول موجته 700 nm، أي الضوء الأحمر الذي يجهز طاقة تساوي 167.2 كيلو جول/مول. لذلك يظهر أن عملية التركيب الضوئي عملية معقدة وتشمل على خطوات عديدة.

وإذا كانت عملية التركيب الضوئي تحتاج إلى 468.2 كيلو جول لتفاعل مول واحد من  $\text{CO}_2$ ، فإن أعلى منتج كم متوقع نتيجة امتصاص الضوء الأحمر هو  $\left(\frac{167.2}{468.2}\right)$ ، أو 0.35، أي تفاعل 0.35 جزيئة من  $\text{CO}_2$  (أو تكون 0.35 جزيئة من  $\text{O}_2$ ) لكل فوتون ممتص.

وقد دلت التجارب العملية باستعمال ضوء الأحمر، أن تفاعل جزيئة واحدة من  $\text{CO}_2$  أو تكون جزيئة واحدة من  $\text{O}_2$  يحتاج إلى امتصاص 8-10 فوتونات من الضوء أي إن منتج الكم يتراوح بين 0.1 – 0.125.



## الباب الخامس

### مراجعة عامة للكيمياء الضوئية

#### 1- قوانين الكيمياء الضوئية :

من المعلوم أن الضوء هو أحد صور الطاقة ويمكن تفسير خواصه من خلال نظرية الموجة (Wave theory) ونظرية الكم (quantum theory) .

وطبقاً لنظرية الكم، فإن الطاقة الممتصة أو الطاقة المشعة من الجزيئة هي ذات كمية ثابتة يطلق عليها اصطلاح photon أو quanta ويمكن التعبير عن طاقته بالمعادلة التالية:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

حيث إن :

. سرعة الضوء =  $C$  .

. الطول الموجي =  $\lambda$  .

. ثابت بلانك =  $h$  .

ويمكن استخراج الطول الموجي لجزيئة ذات كتلة تساوي ( $m$ ) ولها سرعة تساوي ( $v$ ) بالقانون التالي:

$$\lambda = h/mv \quad (2)$$

هناك قوانين أخرى منها قانون جروتس وداربر Grotthus

& Draper الذي ينص على " أن الضوء الممتص هو السبب الوحيد في حدوث العمليات الكيميائية الضوئية".

أما قانون ستارك وإينشتاين Stark & Einstein فينص على " أن الجزيئة لها القدرة على امتصاص فوتون (Photon) واحد من الضوء ينتج عن ذلك جزيئة ذات طاقة عالية (متهيجة) ومنها تحصل العمليات الفيزيائية الضوئية والعمليات الكيميائية الضوئية ."

والملاحظ في إشعاع بعض المركبات أن جزءاً من الضوء سوف يمتص بينما يحدث انعكاس للجزء المتبقي أو انكسار داخل الحيز أو النفوذ من ذلك الحيز بالشعاع النافذ، ولهذا وضع قانون بير - لمبرت Beer-Lambert الذي ينص على :

" إن امتصاص الجزيئة لضوء ذي تردد قدره  $\lambda$  يعتمد على تركيز الجزيئات داخل المحلول ( $C \text{ mole/cm}^3$ ) ويعتمد على مسار الضوء داخل المحلول (Path length) ."

$$\text{حيث إن } \log \frac{I_0}{I} = EC$$

$I_0$  = شدة الضوء الساقط على المحلول

$I$  = شدة الضوء النافذ من المحلول

$E = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  معامل التمدد

$L$  = طول مسار الضوء داخل المحلول

ويمكن التعبير بصورة أخرى عن العلاقة ذاتها بما يلي :

$$\log \frac{I_0}{I} = A$$

حيث  $A$  تمثل الامتصاص Absorbance.

## 2- ناتج الكونتم Quantum Yield :

وطبقاً لقانون ستارك وإينشتاين Stark–Einstein فإن شدة حصول عملية فيزيائية ضوئية أو عملية كيميائية ضوئية تحدث بعد حصول عملية الامتصاص، يمكن أن تقاس بمقدار حاصل الكونتم (Quantum Yield)،  $\phi$ .

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات التي تعاني تغيراً معيناً}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات التي تعاني إشعاع الفلورة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$I_o / I_a = \phi$$

حيث إن :

$$I_f = \text{شدة الضوء المشع مع الجزيئات}$$

$$I_a = \text{شدة الضوء الممتص من الجزيئات}$$

ولما كان عدد الفوتونات الممتصة تساوي عدد الجزيئات التي تعاني من بعض التغيرات كالفلورة والتفاعل الكيميائي وفقدان الطاقة على شكل حرارة بعملية تحول داخلي (Internal conversion) أو الانتقال إلى مستوى طاقة آخر بعملية (intersystem crossing) لذلك فإن :

$$\phi_{\text{Total}} = \phi_P + \phi_T + \phi_{ic} + \phi_P + \dots = 1$$

أي إن :

$$\Sigma \phi (\text{العملية الأولى}) = 1$$



### 3- سرعة التفاعلات الضوئية :

#### Velocity of Photochemical reaction

يمكن أن نعرف حاصل الكونتم (Quantum Yield) بواسطة سرعة ذلك التفاعل الكيميائي، بدلاً من ترك عدد الجزيئات أو عدد الفوتونات الممتصة من قبل تلك الجزيئات، إن شدة الضوء المشع  $I$  يعني الطاقة لكل ثانية ويمكن أن يمتص جزءاً من هذا الضوء، وعبر عنه بـ  $(I_{abc})$  الضوء الممتص فحيث إنه عبارة عن شدة الضوء الممتص لكل وحدة زمن ووحدة حجم.



ولهذا يكون :

$$\phi_0 = \frac{d[A]/dt}{I_{abs}} \quad (2)$$

ولزيادة الإيضاح فإنه يمكن اعتبار حاصل الكونتم Primary Quantum yield مساوياً  $\phi_p$  وهو تكوين الحالة الوسطية الفعالة لذلك.

لابد أن يساوي  $I_{abs}$  سرعة ابتداء التفاعل الكيميائي الضوئي  $\phi_p$ .

ويمكن شرح ذلك بالمعادلة التالية :

$$\frac{\phi_o}{\phi_p} = \frac{\text{سرعة اختفاء المواد المتفاعلة}}{\text{سرعة ابتداء التفاعل}} = v \quad (3)$$

ولهذا يصبح مقدار  $v$  مساوياً لطول السلسلة Chain Length في التفاعلات المتسلسلة (Chain Reaction) وعليه فإن شعاع بعض التفاعلات بالأشعة فوق البنفسجية (UV) سوف يؤدي إلى بدء تفاعلات متسلسلة تؤدي بدورها إلى تكوين مركبات لا يمكن حدوثها بإعطاء التفاعل طاقة حرارية مجردة.

ومن الأمثلة على التفاعلات الضوئية هو إشعاع غاز الأوزون  $O_3$  بواسطة أشعة الضوء الحمراء كما يلي :



ولدراسة ميكانيكية هذا التفاعل يجب أن تأخذ بنظر الاعتبار كون الأوكسجين الذري ( $O$ ) بأنه فعال وله القدرة على بدء سلسلة من التفاعلات التي أحدثها الإشعاع الضوئي.

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2\phi_1 K_2 [O_3]}{K_2 [O_3] + K_3 [O_3][M]} \quad (7)$$

أو

$$\phi_o = \frac{d[O_3]/dt}{I_{abs}} = \frac{2\phi_1 K_2 [O_3]}{K_2 [O_3] + K_3 [O_2][M]}$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة بالترتيب نجد أن :

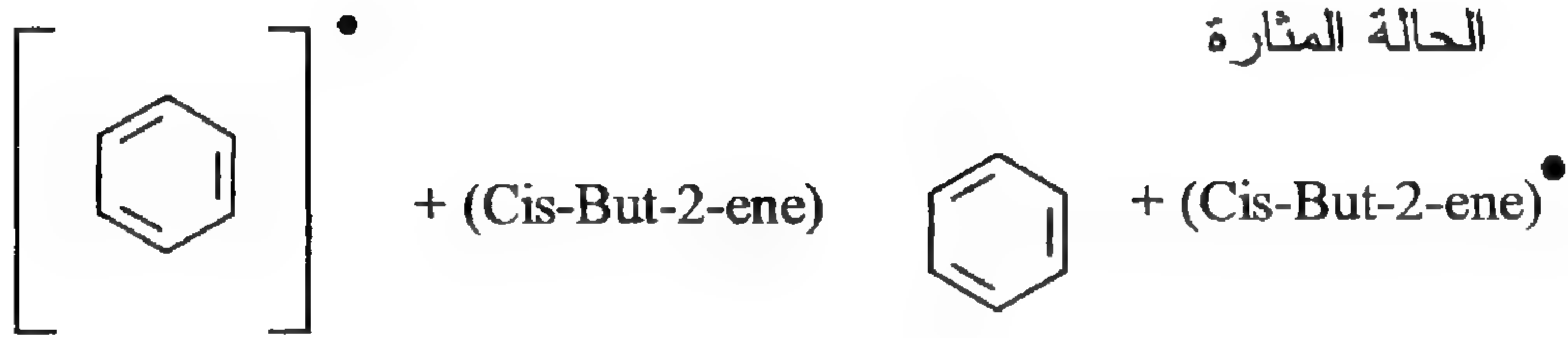
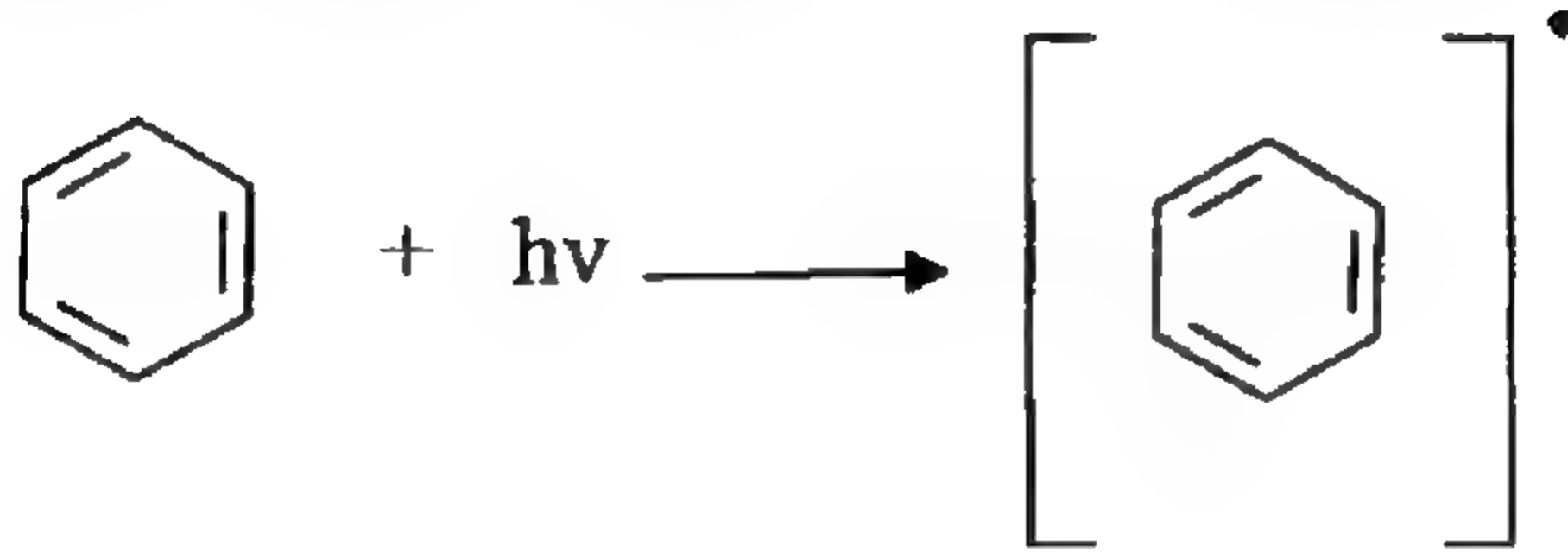
$$\frac{1}{\phi_o} = \frac{1}{2\phi_1} \left( \frac{1 + K_3 [O_2][M]}{K_2 [O_3]} \right) \quad (8)$$

فمن الدراسة الميكانيكية لهذا التفاعل وتفاعلات أخرى يمكن استنتاج أسس هذا التفاعل من خلال اعتماد المواد المتكونة على سرعة ذلك التفاعل الضوئي.

## التفاعلات الكيميائية الضوئية الثانوية :

### Secondary Photochemical Reactions

عند إشعاع بعض التفاعلات الكيميائية فإنه غالبًا ما تشترك أكثر من مادة واحدة وعند هذه الحالة يُجرى التفاعل بمشاركة مادتين متفاعلتين ويسمى مثل هذا التأثير الضوئي على التفاعل بالتفاعلات الكيميائية الضوئية الثانوية. ومن أحسن الأمثلة على هذا النوع من التفاعلات التفاعل التالي :



الحالة المثارة

تفاعل كيميائي ثانوي.

إن مثل هذه العمليات الضوئية تسمى بالإخمال أو الإطفاء Quenching حيث تسمى إخمال الانبعاث Quenching of Emission أو إخمال التفاعل (Quenching of Reaction).

## التأثير الضوئي الكهربائي Photoelectric Effect :

يحدث هذا النوع من التأثير نتيجة تصادم سطوح بعض العناصر بأشعة ذات طول موجي قصير مما يؤدي إلى انبعاث الإلكترونات من سطح هذه العناصر

وعند انبعاث هذه الإلكترونات ذات سرعة تتناسب مع الطول الموجي المسلط على سطح العنصر.

وبهذا فإن عدد الإلكترونات المنطلقة تتناسب طرديًا مع شدة الضوء الساقط وكذلك فإن الطاقة الحركية للإلكترونات تتناسب مع تردد الضوء وعليه نجد:

$$E = hv = W_0 + \frac{1}{2} m_e V^2 = \text{الطاقة الحركية للإلكترونات}$$

$$hv = \text{كمية الإلكترون} = M_e, \text{ مقدار الفوتون الممتص}$$

$$W_0 = \text{أقل طاقة ممكنة لإزاحة الإلكترون من ذرة العنصر}$$

وباختصار فإن  $h\nu - A$ : الفوتون الممتص - تتغير قيمته من عنصر لآخر ويمكن ملاحظة ذلك من سرعة الإلكترونات المنطلقة عند إشعاع مجموعة من العناصر بالقيمة نفسها من الفوتونات.

### امتصاص الأشعة الضوئية :

عندما تتعرض الذرة إلى إشعاع معين فإن أحد الإلكترونات في المدار الخارجي يكون مؤهلًا لامتصاص هذه الطاقة والانتقال إلى مدار آخر وهذا يحدث طبعًا عند امتصاص مقدار معين من الطاقة الضوئية يسمى بالفوتون.

وفي حالة فقدان الإلكترونات لهذه الطاقة فإنه سوف يعود إلى حالته الأصلية مع فقدان الفوتون نفسه على شكل إشعاعات، ولما كانت المدارات حول الذرة مختلفة الطاقة لذلك فإن الإشعاعات من الذرات تكون على شكل خطوط ذات قوى تتفاوت في مقدار الطاقة لكل منها كما هو في سلسلة إشعاعات الهيدروجين

(Emission Lines of Hydrogen) ويمكن حساب الطول الموجي لهذه الإشعاعات كالآتي:

$$\lambda = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$n_1 = 3, 4, 5,$$

R = ريد بيرج (Rydberg Constant)

أما بالنسبة إلى الامتصاص الذي يحدث من قبل جزيئة ذات ذرتين فإن عملية الامتصاص تكون مصحوبة بما يلي :

1- تغير في الطاقة التي تؤدي إلى حدوث (دوران) (Rotation) في الجزيئة.

2- تغير في ذبذبة الجزيئية (Vibration).

3- تغير في مستوى طاقة الجزيئة (Excitation).

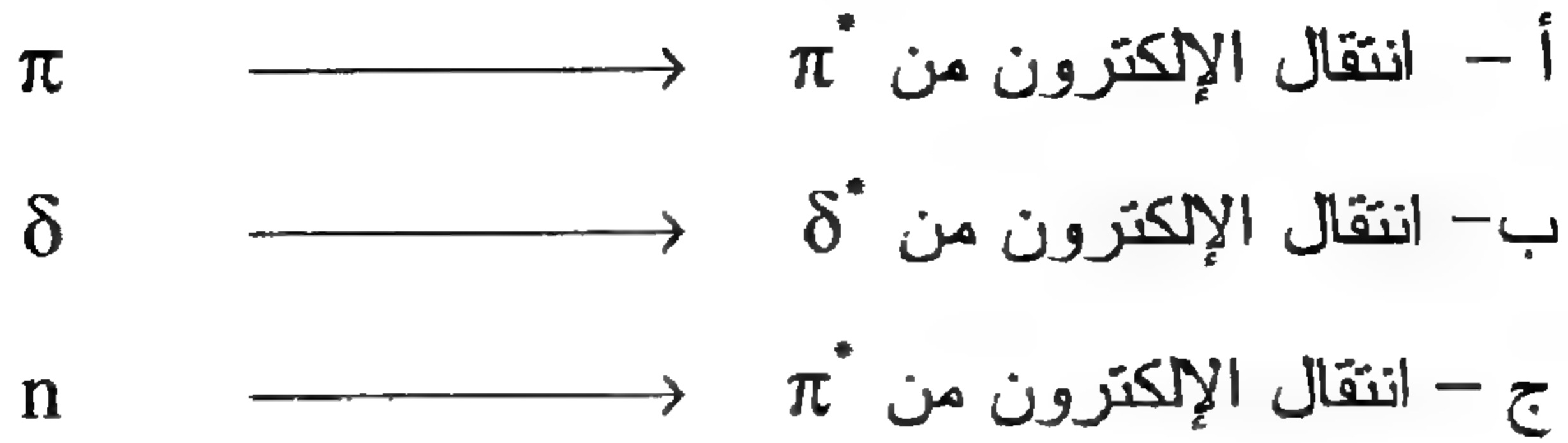
وبهذا يمكن أن تتوزع الطاقة الممتصة على هذه المحاور الثلاثة والتي تختلف عما يحدث في حالة وجود ذرة واحدة، وما يحدث في حالة الجزيئة متعددة الذرات فإن عملية الامتصاص للأشعة تكون مصاحبة بالتغيرات التي حدثت في حالة الجزيئة ثنائية الذرة، وبالإضافة إلى ذلك فإن :

1- نوعية الطاقة الاهتزازية تختلف باختلاف التركيب للجزيئة يسمى (Mode of Vibration).

2- اختلاف نوع التوزيع في الطاقة الممتصة نتيجة لاختلاف المجاميع المتواجدة.



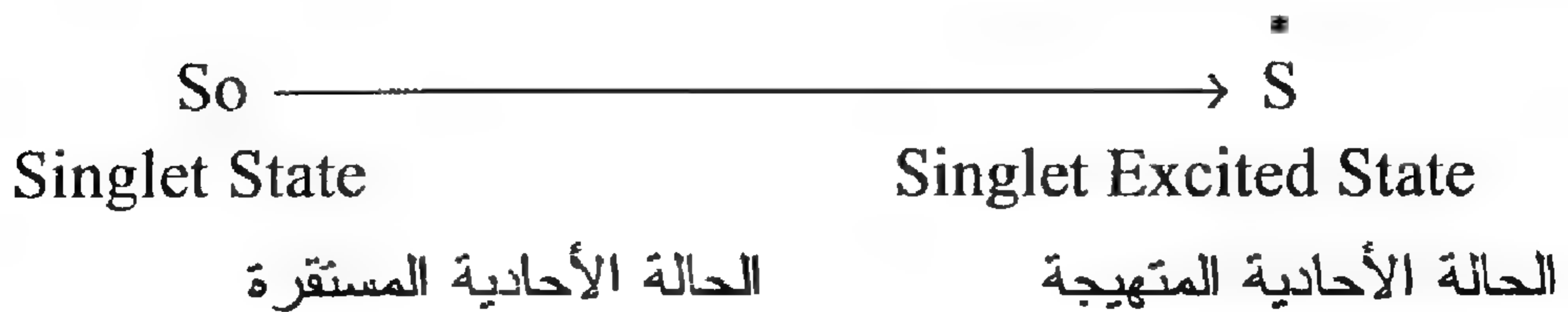
وهذا بدوره يؤدي إلى اختلاف نوعية الامتصاص وعليه فإن امتصاص الطاقة في الجزيئة متعددة الذرات يؤدي إلى :



ومن البديهي فإن مثل هذه الانتقالات في الجزيئة متعددة الذرات تكون مصحوبة بتغير في مقدار الطاقة الممتصة.

وهناك سبب آخر في حدوث هذه الانتقالات (Transition) هو نوعية التماثل في الجزيئات الثنائية الذرة والجزيئات متعددة الذرات، ويلعب هذا السبب دوراً كبيراً في النوع الأخير عند الانتقال من الحالة المستقرة (الحالة التي لها أقل طاقة) (Ground State) إلى الحالة المثيجة أو النشطة (Excited State).

ولهذا فإن الانتقال بين الجزيئات إلى الحالة النشطة يعتمد على الحالة الأولية والحالة النهائية للجزيئة فيجب أن يكون للحالتين التماثل نفسه وإلا فلا يمكن حدوث الانتقال، ويمكن الاعتماد على تفسير هذه الظاهرة على قاعدة (قوانين الاختيار) (Selection Rules) أي إن الانتقال يحدث كالاتي :



وبالمثل نجد أن :

So	→	<sup>1</sup> T
Singlet state		Triplet Excited State
الحالة الأحادية المستقرة		الحالة الأحادية المثيعة

وفي الحالة الأخيرة لا تتم عملية الانتقال ما لم تتواجد بعض الأسباب التي تساعد ولو بشكل جزئي على حدوث الانتقال ومنها :

1- بازدياد الوزن الجزيئي للجزيئة أو وجود ذرة عنصر ذات وزن جزيئي عالي في الجزيئة متعددة الذرات يؤدي إلى زيادة أزواج البرم - المدار Spin-Orbit Coupling وهذه تؤدي إلى عامل مزج بين الحالتين، عام التشويش Perturbation Factor ويمكن حسابه من المعادلة :

$$\lambda = \frac{\int \Psi_s^0 H_{so} \Psi_T dt}{I}$$

$\Psi_s^0$  = الدالة الموجبة للحالة المستقرة الأحادية

$\Psi_T$  = الدالة الموجبة للحالة المثيعة الثلاثية

$\lambda$  = عامل المزج Mixing Factor

$H_{so}$  = عامل هاميلتونيان Hamiltonian Operator

$$\Psi_T = \Psi_T^0 + \lambda \Psi_s^0$$

حيث إن الدالة الموجبة إلى الحالة غير النقية من الحالة الدالة الموجبة الثلاثية المشوشة (Wave function of the perturbed triplet) وعليه يمكننا الاستنتاج بأن حالة الجزيئة يمكن أن تصبح أحادية بحتة (Pure Singlet) أو تكون ثلاثية بحتة (Pure Triplet) .

ويلعب هذا النوع من المزج وكميته دوراً أساسياً في حدوث الانتقال من (الأحادية - الثلاثية) Singlet → Triplet وبالعكس ولكن بنسبة قليلة، أما إذا حدث الانتقال بين حالتين متشابهتين فإن ذلك يمكننا لعدم مخالفته قوانين الاختيار (Selection Rules).

ولما كانت دالة الموجة لها خاصية دالة البرم Spin Function إضافة إلى دالة الفراغ Space Function فإن حدوث انتقال الممثل بالمقدار عزم انتقال متكامل (Transition Moment Integral) يجب ألا يساوي صفراً وإلا أصبح الانتقال غير محتمل.

$$m = \int Q_1 M \psi_2 dt = 0$$

وإذا أدخلنا خاصية دالة الموجة فإن (m) يأخذ المقدار التالي :

$$m = \int \psi_1 \text{ Spin } M \psi_2 \text{ Spin } d\tau + \int \psi_1 \text{ Space } M \psi_2 \text{ Space } d\tau$$

وننتيجة لذلك فقد لخص العالم (Platt) القواعد التي يمكن أن يحدث فيها عدم انتقال أو ممانعة (Forbiddenness) للجزيئة ذات الذرات المتعددة.

في الانتقال الممثل  $\pi \pi^*$  والذي من خصائص ذراته وجود قوة المهتز  $F_A$  (Oscillator Strength) والمساوى إلى وحدة كاملة (Unity) فإن أي انتقال آخر له قوة المهتز (Oscillator Strength) يمكن تمثيله بالمقدار التالي :

$$F = f_s f_o f_m f_e F_A$$

حيث إن عامل احتمالية الممانعة السبب من البروم

$$f_s = \text{الممانعة المغزلية} .$$

$$f_o = \text{الممانعة المتداخلة} .$$

$$f_m = \text{الممانعة الوقتية} .$$

$$f_p = \text{الممانعة الجزيئية} .$$

## 2- الإشعاع الانتقالي من الحالة المثيعة (المنشطة) :

يحدث الانتقال من الحالة المستقرة (Ground state) للجزيئة إلى الحالة المثيعة (Excited state) ما لم تكن هناك ممانعة (Forbidden transition) في الانتقال وعند ذلك تكون احتمالية الامتصاص تساوي احتمالية الإشعاع .

$$B_{lu} = B_{ul} = C^2 A_{ul} / 8 \pi h \nu^3 \quad (1)$$

احتمالية الإشعاع

احتمالية الامتصاص

$A_{ul}$  = السرعة النوعية للانبعاش.

ومن المعادلة :

$$A_{ul} = \frac{8 \pi h \nu^3 n^3}{C^3} B_{ul} \quad (2)$$

$$A_{ul} = 1 / C_{ul}$$

حيث إن  $C_{ul}$  ترمز إلى نصف حياة التفاعل لإشعاعية الفلورة.

Fluorescence life time

$$C_{ul} = 1 / K_F$$

عندما يمر  $K_F$  عن ثابت سرعة التفاعل من الأس الأحادي وكذلك يمكن

ربط  $C_{ul}$  بالمقدار  $C_o$  والذي يمثل نصف حياة التفاعل للإشعاع ويمكن إيجاده من منحنى الامتصاص.

$$1/C_o = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \int \frac{(2\nu^l - \nu^l)^3}{V^-} E d\nu$$

$V^-$  = Wave number of 0.0 band transition

وكذلك :

$$t_o = \frac{10^{-4}}{E_{\max}} \quad (\text{بصورة تقريبية وعامة})$$

## ميكانيكية الفلورة، أنواعها ، إخمادها :

تحدث عملية الفلورة (fluorescence) عندما تصل الجزيئة إلى وضع التنشيط (Excite State) ومنها تحدث عملية الفلورة كأحد العمليات الإشعاعية ويختلف زمن المشع (Radiative life time) من مركب إلى آخر ويعتمد على ثابت سرعة حدوث الفلورة  $K_F$ .

$$t_0 = 1 / K_F \quad (1)$$

أما  $t$  فيعتمد على جميع العمليات التي تنشأ من الحالة المنشطة (المتهيجة).

$$t = \frac{1}{K_F + K_{iC} + K_{iCS} + K_r + \dots} = \frac{1}{\sum K_i} \quad (2)$$

حيث تمثل المعادلات التالية عملية امتصاص الجزيئة  $A$  لفوتون واحد ثم حدوث العمليات الإشعاعية وغير الإشعاعية.

Rate	
$A + h\nu \xrightarrow{I_a} A^{1*} \text{ (absorption)}$	$I_a$
$A^{1*} \xrightarrow{K_f} A + h\nu_F$	$K_f [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_{iSC}} {}^3A$	$K_{f_{iSC}} [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_{iC}} A$	$K_{iC} [A^{1*}]$
$A^{1*} \xrightarrow{K_r} \text{Product}$	$K_r [A^{1*}]$



من خلال التجارب وجد أن شدة الفلورة تعتمد في قيامها على شدة الشعاع المنبعث والشعاع الممتص ويسمى بحاصل الكوانتم للفلورة.

حاصل كوانتم الفلورة ( $\phi_F$ ) (Quantum yield of fluorescence)

$$\phi_{Fo} = \frac{I_e}{I_a} = \frac{\text{عدد الفوتونات الناتجة من الفلورة}}{\text{شدة الضوء الممتص}} = \frac{K_f}{\sum K_i} \quad (3)$$

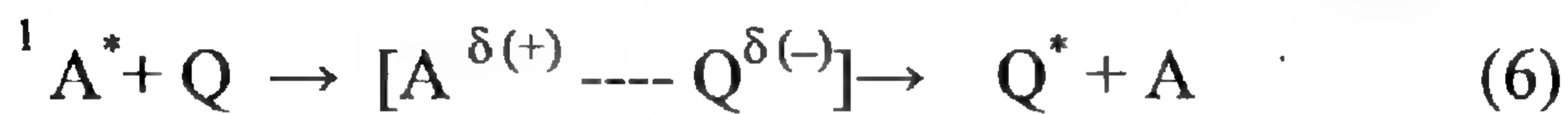
ويرمز  $\phi_{Fo}$  إلى حاصل الكوانتم للفلورة بدون وجود مؤثر على شدة الفلورة.

$$\phi_{Fo} = \frac{K_f}{\sum K_i} = \frac{t}{t_o} \quad (4)$$

أى إن :

$$\phi_{Fo} t_o = t \quad (5)$$

ولكن لو وجد مركب آخر يعمل على سلب طاقة التنشيط بحدوث انتقال الطاقة من المركب المنشط إلى المركب الآخر Energy transfer، فإن العملية تكون ثنائية ويطلق على المركب السالب للطاقة Quencher.



وبهذا يدخل عامل آخر يؤثر على مقدار  $\phi_F$  كما يلي :

$$\phi_F = \frac{K_f}{\sum K_i + K_q[Q]} = \frac{K_F}{K_F + K_{isc} + K_{ic} + K_r + K_q[Q]} \quad (7)$$

$$\frac{\phi_{Fo}}{\phi_F} = \frac{K_i + K_q[Q]}{\sum K_i}$$

$$\frac{\phi F^0}{\phi F} = 1 + K_q t_{(Q)}$$

$$K_q = [4\pi S_{AB} (D_A + D_B) \times 10^3] \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

والذي يمكن إيجاده من العلاقة :

$$D = \frac{KT}{\phi \Pi r \eta}$$

ويُتَبَيَّن من خلال ذلك وجود علاقَتين هما :

$$K_q = \frac{8KT}{3000\eta} \quad (\text{جزيئتين من نفس النوع})$$

$$K = \frac{8KT}{3000\eta} \left[ \left( \frac{1}{4} 2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \right] \quad (\text{بجزيئات مختلفة})$$

ومن الخواص العامة للمركب الذي يطفئ الحالة المهيبة :

1- لا يتفاعل مع الحالة المهيجة للجزئية.

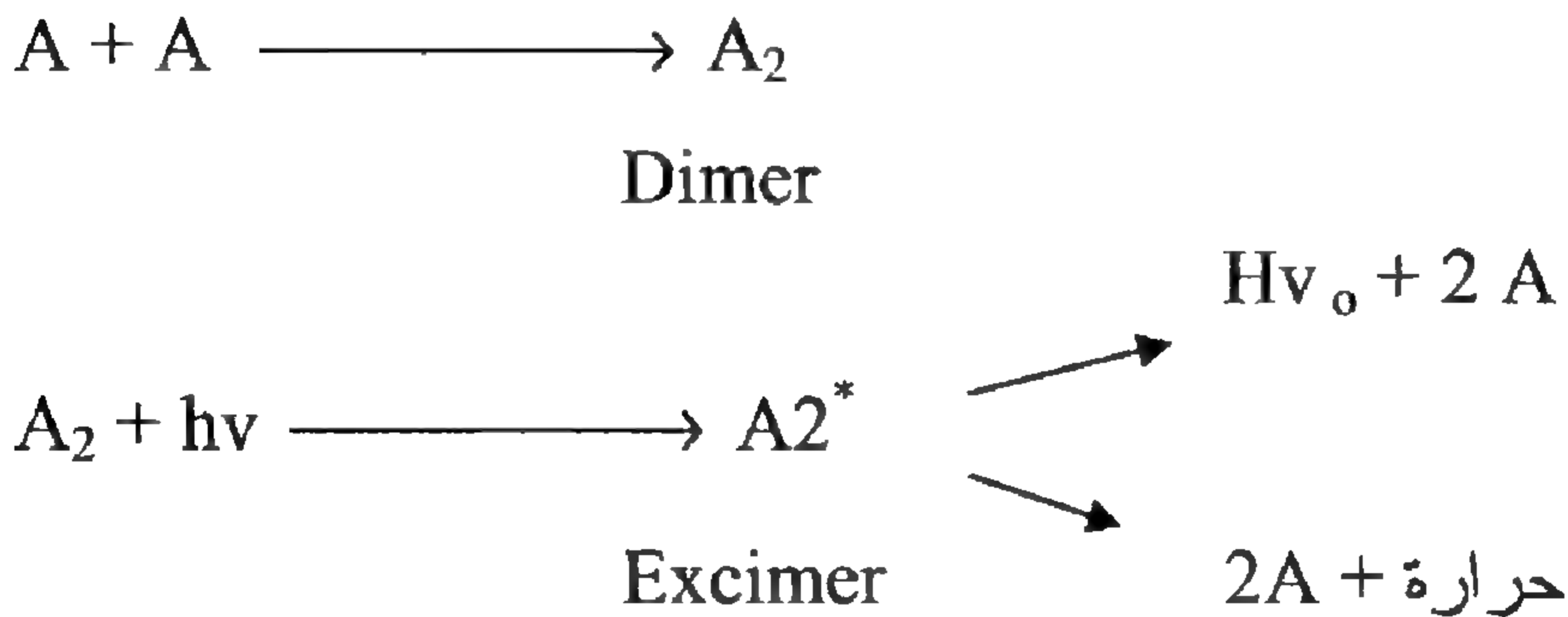
2- لا يمتص بالجزء نفسه من الطيف كما هو في الجزيئة المهيجة.

- 3- لها مستوى من الطاقة أقل مما هو في مستوى طاقة الجزيئة المهيجة.
- 4- ليس له تأثير على طيف الإشعاع وطيف الامتصاص للجزيئة المهيجة.
- وأخيرًا فإن شدة الإطفاء  $K_q$  يمكن حسابها من نظرية التصادم.

$$K_q = \delta^2_{AB} \left( \frac{8\pi K T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} = \delta^2_{AB} \left[ 8\pi K T \frac{M_A \times M_B}{M_B \times M_A} \right]^{\frac{1}{2}}$$

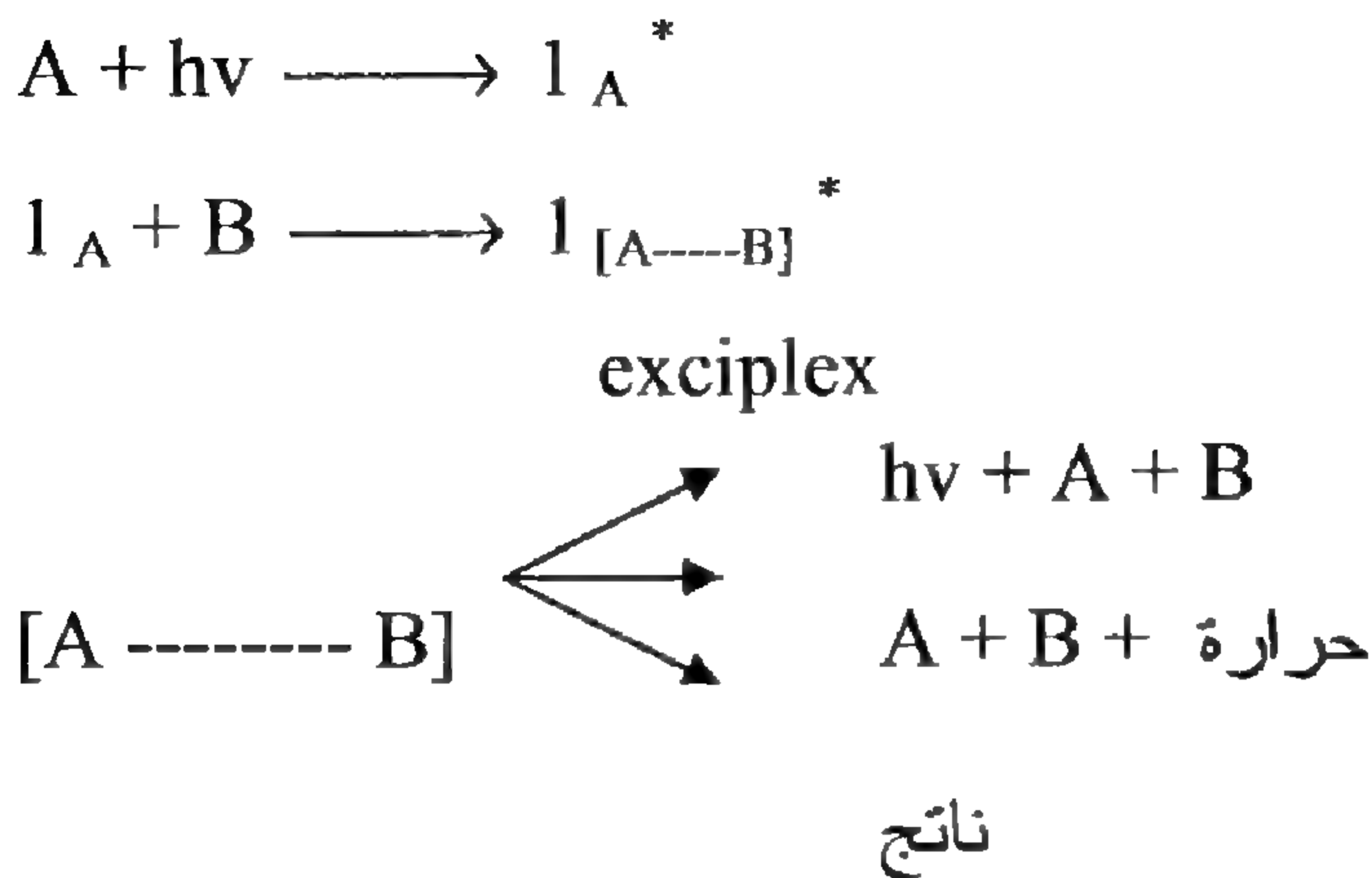
### الدايمر ، الإيكسايمر ، والأوكسيلكس

عندما يزداد تركيز بعض المركبات في محاليلها فإن شدة الفلورة تنخفض ويمكننا إرجاع سبب هذا الانخفاض إلى تكون الدايمر الذي عند امتصاصه للطاقة الضوئية فإنه يفقدها على شكل حرارة أو بإحدى صور الطاقة.



أما إذا حدث أن تكونت حزمة امتصاصية جديدة في طيف الشعاع فإنه ربما يرجع إلى الشعاع الذي ينتج من تكون الإيكسايمر.

أما إذا كان المحلول يحتوي على جزيئتين مختلفتين كما هو الحال في الأنثرسين والبنزين فإن المركب الجديد الناتج من الجزيئتين المرتبطتين بواسطة روابط تجاذبية يسمى الإكسيلكسس.



من خلال التجارب والبحوث الجارية فإن تكون الأكسيلكسس في الحالة الغازية وحتى في الحالة السائلة تكون نادرة وقليلة وأغلب الدراسات التي تجرى الآن هي دراسة تكون الإكسيلكسس في الحالة الصلبة من مركبات معينة يجري اختيارها على أساس القطبية العالية .

وذلك يؤدي إلى تثبيت المركب الوسيطى (Transition state) والذي منه يحدث الإشعاع الذي يسمى (exciplex emission) وما يقصد بالقطبية العالية هو أن يكون أحد المركبين مُنحِيًّا، للإلكترونات والثاني كاسِبًا لها (Electron donor electron acceptor).





## الباب السادس

### أمثلة محلولة في الكيمياء الضوئية

#### المثال الأول

احسب طاقة الإشعاع الذي تبلغ طولها الموجي 254 nm لكل من الوحدات

التالية :

ب - كيلو جول / اينشتاين

أ - أرج / كوانتم

ج - كيلو كالوري / اينشتاين

#### الحل

$$(a) E = hv = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}} = 0.078 \times 10^{10}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8}}$$

$$(b) 1 \text{ erg} = 10^{-11} \text{ K Joule}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8}{2540} \times \frac{1}{10^{-11}} = \frac{1.196 \times 10^{19}}{2540}$$

$$(c) E = hc / \lambda$$

$$= \frac{6.025 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2540 \times 10^{-8}} = \frac{1.196 \times 10^8}{2540 \times 10^{-8}}$$

$$= \frac{1.196 \times 10^8}{2540 \times 10^{-7}} \times \frac{1}{4.184 \times 10^{-7}} = \frac{2859 \times 10^{-8}}{2540}$$

### المثال الثاني

إذا علمت أن الطاقة الضوئية اللازمة لانبعاث الإلكترونات من سطح أحد المعادن ذات طول موجي 350 nm . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن نفسه إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي قدره 240 nm.

### الحل

$$\text{الطاقة الحركية} = \frac{1}{2} m_e V^2$$

$$E = h\nu = \frac{1}{2} m_e V^2 + W_0$$

$$W_0 = \text{طاقة الفوتون } h\nu = \text{الطاقة اللازمة لإزاحة الإلكترون}$$

من سطح المعدن :

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.6 \times 10^{-12}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-12}$$

$$W_0 = 5.66 \times 10^{-12}$$

$$\text{but } h\nu = (8.25 \times 10^{-12})$$

$$K.E = (8.25 - 5.66) \times 10^{-12} = 2.59 \times 10^{-12}$$

حيث إن K.E تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن

عند إشعاعه بطاقة ذات طول موجي قدره 240 nm .

### المثال الثالث

- أوجد معامل الامتصاص (E) المذاب في محلول، مقدار امتصاصه 50% من الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي إحدادي اللون (Monochromator) بحيث إن طول المسار الضوئي داخل خلية الامتصاص يساوي (1 cm) وأن تركيز المذاب في المحلول يساوي (0.1 M).

### الحل

من قانون بير لمبرت Beer – Lambert

$$\frac{I_0}{I} = 10^{ECI}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = ECI$$

حيث إن E تعبر عن معامل الامتصاص المولي فإذا امتص 50% من الضوء الساقط فإن الضوء الخارج يساوي 50% أيضاً.

لذا نجد :

$$\log \frac{100\%}{50\%} = E \times 0.1 \times 1$$

$$\log 2 = 0.1 E$$

$$E = \frac{0.31}{0.10} = 3.1 \text{ litre mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

### المثال الرابع

إن حاصل الكم إلى تجزؤ بخار الأسيتون يساوي 1 في جميع الأطوال الموجية للشعاع الممتص وفي درجة حرارة 150°C .

ما هي كمية الأسيتون بالجرامات التي تتجزأ لكل جول من الشعاع الممتص الذي طوله الموجي (254 nm).

**الحل**

$$\phi = \frac{\text{عدد مولات الأسيتون المتجزء ولكل سم}^3 \text{ لكل ثانية}}{\text{عدد الإنشتاين الممتص لكل سم}^3 \text{ لكل ثانية}}$$

حيث إن  $\phi$  تمثل تجزؤ بخار الأسيتون.

وبما أن طاقة الإشعاع الذي طوله الموجي 254 nm تبلغ

$$E = h \frac{C}{\lambda} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \text{ arj/sec/quantum} \times 3 \times 10^{10} \text{ sec/cm}}{2540 \times 10^{-8}} = 0.078$$

arj / quantum

ولما كان الشعاع الممتص يساوي (جول واحدًا) ويساوي  $10^{-7} \text{ erg}$  وهذا بدوره يعبر عن مجموع الطاقة الممتصة أثناء الإشعاع.

لذلك فإن عدد الفوتونات الممتصة (Quanta) يساوي مجموع الطاقة الممتصة مقسومًا على الطاقة الممتصة من قبل جزيئة واحدة وتساوي طاقة الفوتون الممتصة.

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{10^7 \text{ erg}}{0.078 \times 10^{-10}}$$

ولما كان الإنشتاين الواحد = عدد أفجادرو من الجزيئات لذلك :

$$\text{عدد الإنشتاين} = \frac{\text{عدد الفوتونات}}{\text{عدد أفجـادرو}}$$

$$= \frac{1.28 \times 10^{18} \text{ كوانتم}}{6.03 \times 10^{23} \text{ إينشتاين} / \text{كوانتم}}$$

$$= 0.212 \times 10^{-5} \text{ إينشتاين}$$

إذا :

$$\phi = I = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتجزئة}}{\text{عدد الإينشتاين الممتص}}$$

$$I = \frac{\text{مول } X}{0.212 \times 10^{-5}}$$

$$X = 0.212 \times 10^{-5} \text{ مول/إينشتاين}$$

يساوي عدد مولات الأسيتون المتجزئ.

وحيث إن :

$$\frac{\text{الوزن (gm)}}{\text{الوزن الجزيئي}}, X,$$

$$X = 0.212 \times 10^{-5} = \frac{\text{الوزن (gm)}}{58}$$

أي إن :

$$\text{الوزن} = 12.296 \times 10^{-5} \text{ جرام}$$

### المثال الخامس

سلك إشعاع ضوئي ذو طول موجي قدره 254nm على خلية تحتوي على

محلول حجمه 10 سم<sup>3</sup> من حامض السناميك (Cinnamic Acid) ذا تركيز قدره

(0.049 M) ممزوجاً مع (0.1M) من مادة فوسفات اليورانيل وبعد امتصاص



0.8 x 10<sup>8</sup> ergs من الإشعاع وجد أن تركيز حامض السناميك قد انخفض إلى (0.038M).

احسب حاصل الكم ،  $\phi$  ، للتجزؤ الضوئي لحامض السناميك.

**الحل**

$$E = h \frac{C}{\lambda}$$

$$E = \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ ergs/quantum}) (3 \times 10^{10} \text{ cm/sec})}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.078 \times 10^{-10} \text{ إرج / كوانتم}$$

ولما كان :

$$\frac{\text{الطاقة}}{\text{الكليّة}} = \text{عدد الفوتونات}$$

وعند تعويض القيم المناسبة ينتج:

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{8.0 \times 10^{20} \text{ إرج}}{7.8 \times 10^{-12} \text{ إرج / كوانتم}}$$

$$= \frac{1.03 \times 10^{20} \text{ كوانتم}}{7.8 \times 10^{-12} \text{ إينشتاين / كوانتم}}$$

$$= 0.16 \times 10^{-4} \text{ إينشتاين}$$

لذا فإن عدد المولات المتفاعلة لكل لتر من المحلول تساوي:

$$(0.049 - 0.038) \times \frac{100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ مول / لتر}$$

$$\phi = \frac{\text{عدد المولات المتجزئة}}{\text{عدد الإينشتاين الممتصة}}$$

$$\phi = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{1.61 \times 10^{-4}}$$

### المثال السادس

وجّه ضوء ذو طول موجي معين إلى خلية الامتصاص ذات ممر ضوئي (Path Length) يساوي 0.5 cm. فإذا علمت أن شدة الضوء النافذ تساوي 0.25 من الضوء الساقط على الخلية. احسب الامتصاصية المولارية (Molar Absorptivity) للمادة المذابة .

### الحل

طبقاً لقانون لامبرت بير Beer – Lambert وهو كالتالي :

$$\frac{I_0}{I} = 10^{Ecl}$$

$I_0 =$  شدة الضوء الساقط

$I = 0.25 =$  شدة الضوء النافذ

$$\frac{1.0}{0.25} = 10^{E \times 0.01 \times 0.5}$$

$$\log \frac{1.0}{0.25} = E \times 0.01 \times 0.5$$

$$\log 0.4 = E \times 0.005$$

$$0.69 = E \times 0.005$$

$$E = \frac{0.69}{0.005} = \frac{690}{5} = 138$$

## المثال السابع

محلول تركيزه  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  من النفثالين في سائل الكحول الإيثيلي (Ethanol) وضع المحلول في خلية امتصاص ذات مسار ضوئي (1cm) وسلط عليها شعاع ذو طول موجي قدره 350 nm وله شدة ضوئية  $I_0$  تساوي  $6 \times 10^{16} \text{ quanta/cm}^3 \text{ sec}$  كذلك وجد أن الامتصاصية المولارية والخاصة بالنفثالين في هذا الطول الموجي يساوي 4600 كذلك فإن حاصل الكم،  $\phi$  يساوي 0.36 . احسب شدة الفلورة للنفثالين ؟

## الحل

$$\phi_F = \frac{I_F}{I_a}$$

شدة ضوء الفلورة  $I_F$  ، شدة الضوء الممتص  $I_a$

ومن قانون لامبرت بير نجد :

$$\frac{I_F}{I_a} = 10^{ECI} \quad (1)$$

لكن

$$I_a = I_0 - I_T \quad (2)$$

$$I_0 = I_a + I_T \quad (3)$$

$$I_T = I_0 - I_a \quad (4)$$

ومن المعلوم أن :

$$I_T = I_0 \cdot 10^{-ECI}$$

شدة الضوء النافذ  $I_T$

شدة الضوء الساقط  $I_0$

إذا :

$$I_0 - I_a = I_0 10^{-ECI}$$

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-ECI}) \quad (5)$$

من قانون الكم :

$$I_a = \frac{I_F}{\phi_F}$$

وبتعويض المعادلة المبينة أعلاه في معادلة (5) نجد :

$$I_F = [6 \times 10^{16} (1 - 10^{-4600 \times 1 \times 5 \times 10^{-5}}) 0.36]$$

$$I_F = 2.16 \times 10^{16} (1 - 10^{-2300 \times 10^{-5}})$$

$$I_F = 0.88 \times 10^{-15} \text{ quanta cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

### المثال الثامن

وجد أن حاصل الكم (quantum yield) لتجزء بخار HI يساوي

$\phi=2$  ما هو عدد المولات من HI التي تتجزأ عند امتصاص طاقة ضوئية قدرها

1KJ من أشعة ساقطة بطول موجي قدره (253.7 nm) .

### الحل

إن الطاقة الممتصة من قبل مول واحد من HI تساوي :

$$E = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.03 \times 10^{23}) (6.62 \times 10^{-24}) (3.0 \times 10^8)}{2537 \times 10^{-8}}$$

$$= 471.6 \text{ KJ/ mole}$$

كذلك فإن عدد الإنشتاين الممتصة من قبل مول واحد من HI هو :

$$\frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون الواحد}} = \text{عدد الإنشتاين}$$

$$\frac{1 \text{ KJ}}{471.6 \text{ KJ}} =$$

ولما كان :

$$\phi_{\text{HI}} = \frac{\text{عدد الجزيئات من (HI) المتجزئة (مولات)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\frac{2}{471.6} = 4.24 \times 10^{-3}$$

والتي تمثل عدد مولات HI المتجزئة لكل KJ من الأشعة الممتصة.

### المثال التاسع

إذا كان حاصل الكوانتم (الكم) (quantum yield) الخاص بتجزؤ مركب HI إلى غازي  $\text{H}_2$ ،  $\text{I}_2$  يساوي (2) وفي درجات حرارية عالية حسب المعادلة .



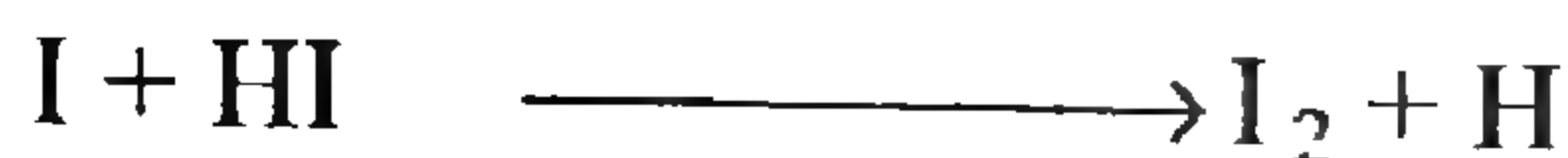
ضع ميكانيكية مناسبة للتفاعل المبين أعلاه وبرهن من هذه الميكانيكية أن

حاصل الكم لهذا التفاعل الكيميائي الضوئي يساوي (2) ؟

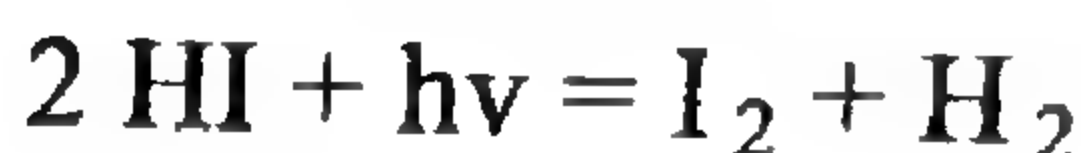
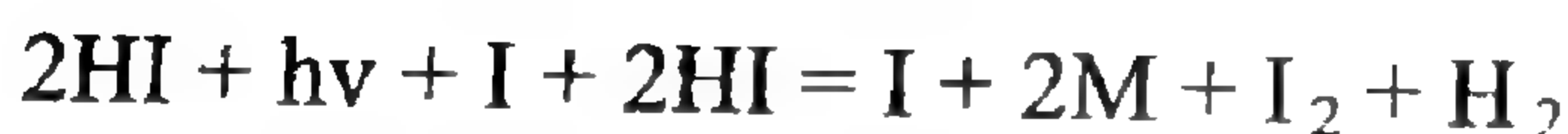


## الحل

الميكانيكية المقترحة هي :



ومن حاصل جمع طرفي المعادلات الثلاث المبينة أعلاه نحصل على :



ومن المعادلة الأخيرة نستطيع الاستنتاج بأن امتصاص فوتون واحد

( $h\nu$ ) من الطاقة الضوئية يؤدي إلى تجزؤ جزئتين من مركب (HI) لكي يعطي

جزيئة يود وجزيئة هيدروجين وبهذا يمكن البرهنة بأن حاصل الكم لهذا التفاعل

الضوئي يساوي 2.

$$\phi_{\text{HI}} = \frac{\text{عدد الجزيئات المتجزئة من (HI)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\phi_{\text{HI}} = \frac{2}{1}$$

$$\phi_{\text{HI}} = 2$$

## المثال العاشر

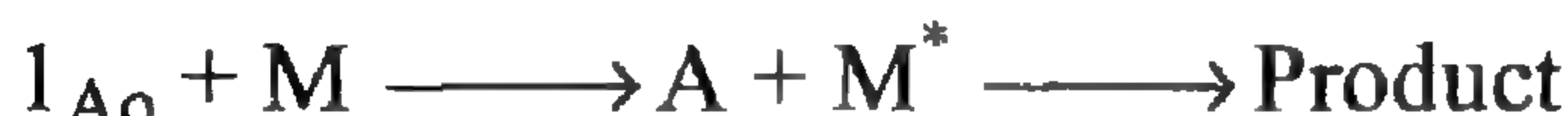
ضع ميكانيكية مناسبة للاحتمالات التي تنتج من امتصاص جزيئة عضوية

إلى فوتون واحد ذي طاقة مناسبة، ثم ميز الاحتمالات للعمليات الشعاعية والعمليات

الاشعاعية.

## الحل

إذا فرضنا أن الجزيئة العضوية هي (A) ، لذلك فإن (A\*) تمثل الجزيئة العضوية في حالة التهيج بينما ترمز  $^3A$  إلى الجزيئة المتهيجة في الحالة الثلاثية (Triplet State).



## المثال الحادي عشر

إذا علمت أن حاصل الكونتم  $\phi_F$  فلورة المركب (Tetra Fluorobenzene) قد انخفض إلى 0.18 وذلك عند إضافة (30 TORR) من مركب مطفي (Quencher) إلى ضغط معين من المادة الأروماتية وفي أشعة ذات طول موجي قدرها 1265 nm. احسب ثابت سرعة الإطفاء إذا كان :

$$K_F = 10^7 \text{ sec}$$

$$1 \text{ TORR} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol. Litre}^{-1} ; \phi_F = 0.2$$

الحل

$$\frac{\phi F^0}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{\sum K_i}$$

لكن

$$\frac{\phi F^0}{\phi F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{t} ; t = \sum K_i$$

$$t = t_0 \quad \phi F^0$$

وكذلك

$$1 / Kf = \tau_0$$

إذا

$$\phi_F = 0.2 - 0.18 = 0.02$$

$$\frac{0.2}{0.02} = 1 + \frac{K_q[30 \times 5.3 \times 10^{-5}]}{0.2 \times 10^{-7}}$$

$$K_q = 0.011 \text{ sec}^{-1}$$

المثال الثاني عشر

فى أحد الانتقالات (Transition) لجزيئة ما وجد أن قيمة قوة المهتز (oscillator Strength)،  $f$ ، تساوي واحدًا تقريبًا. احسب معدل وقت التفاعل Mean life time إلى الحالة والحالة الأولى المثيجة، First excited singlet state وأن الشعاع حدث بطول موجي قدره 530 nm.

## الحل

$\tau_o$  = radiative life time      الزمن الإشعاعي

$\tau$  = mean radiative life time      معدل الزمن الإشعاعي

$B_{mn}$  = احتمالية الجزيئات في الحالة المثارة

$$1/\tau = B_{mn}$$

$$1/\tau = B_{mn} = \left( \frac{8\Pi^2 V^2 e^2}{m_e c} \right)$$

$$1/\tau = \frac{8 \times (3.14)^2 \times 1.6 \times 10^{-9} \text{ coulomb} \times \frac{1}{530} \times 1 \times 1}{3 \times 10^{10} \times 0.1 \times 10^{-28} \text{ gm}}$$

$$\tau = 7.94 \times 10^8 \text{ coulomb gm}^{-1}$$

## المثال الثالث عشر

عند عملية الانتقال transition من  $\Pi^*$  ،  $\Pi$   $\Pi^*$  وجد أن  $E_{\max}$

$10^4$  في الانتقال الأول يساوي  $E_{\max} = 10^2$  في الانتقال الثاني، أوجد بصورة تقريبية ( $\tau_o$ ) لهذين الانتقالين لغرض الوصول إلى الحالة المثارة.

## الحل

$$\tau_o = \frac{10^{-4}}{E_{\max} \text{ (sec)}} \quad \text{بصورة تقريبية فإن}$$

$$\tau_o = \Pi \rightarrow \Pi^* \frac{10^{-4}}{10^4 \text{ sec}} = 10^{-8} \text{ sec} \quad \text{للحالة الأولى}$$

$$\tau_o = n \rightarrow \Pi^* \frac{10^{-4}}{10^2} = 10^{-6} \text{ sec} \quad \text{للحالة الثانية}$$

## المثال الرابع عشر

وجد أن  $\phi_F$  النفثالين في سائل (الهكسان) يساوي 0.1 وثابت الفلورة  $K_F$  يبلغ  $3 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ . احسب نصف التركيز إلى نصف إطفاء الفلوة الناتج من إضافة مركب الباء إسييتال Biacetyl إذا كان ثابت سرعة الإطفاء يساوي  $3 \times 10^{10} \text{ L. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

## الحل

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F} = 1 + \frac{K_q[Q]}{\sum K_i}$$

$$\phi_F = 2 \phi_{F0}$$

إذاً :

$$\frac{\phi_F^0}{\phi_F} = 2 = 1 + \frac{K_q[Q]}{K_i}$$

كذلك :

$$\tau = \tau_0 \phi_F = \left( \frac{1}{K_f} \right) \phi_F$$

وعليه نجد :

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{3 \times 10^6 \text{ sec}} \times 0.1 = \frac{1}{3} \times 10^{-7} \text{ sec} \\ &= 3.3 \times 10^{-8} \text{ sec} \end{aligned}$$

وبتعويض مختلف القيم المعطاه :

$$2 = 1 + \frac{3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} [Q]}{3.3 \times 10^{-8} \text{ sec}}$$

$$[Q] = 10^4 \text{ mol/L}$$

وهذه النتيجة تعبر عن نصف تركيز المادة المصفاة التي أدت إلى اختزال الفلورة لنصف مقدارها الأصلي.



## المثال الخامس عشر

تم تشعيع مادة عضوية بطاقة ضوئية قدرها 260 nm ولقد وجد أن إضافة ضغط معين من غاز الأوكسجين سبب إطفاء الفلورة الناتجة من هذا المركب العضوي بمقدار يساوي 0.15 من حاصل الكم. احسب ضغط الأوكسجين المضاف إذا علمت أن :

$$\phi_{Fo} = 0.3, \quad 1 \text{ TORR} = 5.3 \times 10^{-5} \text{ mol litre}^{-1}$$

$$Kq = 0.05 \times 10^7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec.}$$

## الحل

$$1/Kf = \tau_o = \frac{1}{10^7} = 10^{-7} \text{ sec}$$

$$\phi_F \tau_o = \tau$$

$$0.3 \times 10^{-7} = 0.3 \times 10^{-7} = \tau$$

حيث إن

$$\frac{\phi_{Fo}}{\phi_F} = 1 + K_q C (Q)$$

عندئذ يمكن استخراج قيمة Q كما يلي :

$$\frac{0.3}{0.3 - 0.15} = 1 + 0.05 \times 10^7 \times 0.3 \times 10^{-7} [Q]$$

$$\frac{0.3}{0.15} = 1 + 0.015 \times 10^7 \times 10^{-7} [Q]$$

$$20 = 1 + 0.015 \times 10^7 \times 10^{-7} [Q]$$

$$[Q] \approx \frac{1}{0.15} = \frac{1}{15} \times 10^{-10} \approx 0.066 \text{ TORR}$$

## المثال السادس عشر

إن التفاعل الضوئي الذي يحدث بين غاز الهيدروجين وغاز اليود في

درجات حرارية معتدلة يتبع الميكانيكية التالية :



$$\frac{d(HI)}{dt} = \frac{2I_{abs} K_4 [H_2]}{K_2 [I_2] + K_3 [H_2] + K_4 [H_2]} \quad \text{برهن أن}$$

**الحل**

$$\frac{\partial (HI)}{\partial t} K_4 [I]^2 [H_2]$$

في الحالة الثانية المستقرة للتفاعل (Steady State) فإن سرعة تكوين

بعض الجذور الحرة يساوي صفراً وهذا ما يحدث في حالة تكون I .

$$\frac{d(I)}{dt} = 0 = 2 I_{abs} - K_2 [I]^2 [I_2] - K_3 [I]^2 [H_2] - K_4 [I]^2 [H_2]$$

$$[I]^2 = \frac{2I_{abs}}{K_2 [I_2] + K_3 [H_2] + K_4 [H_2]}$$

وعند التعويض ينتج :

$$\frac{d(HI)}{dt} = K_4 [H_2] \frac{2I_{abs}}{K_2 [I_2] + (K_3 + K_4) [H_2]}$$

ومن المعادلة المبينة أعلاه يمكننا إثبات ما يلي :

$$\frac{d(HI)}{dt} = \frac{K_4 (2I_{abs}) [H_2]}{K_2 [I_2] + (K_3 + K_4) [H_2]} = \frac{2I_{abs} K_4 [H_2]}{K_2 [I_2] + (K_3 + K_4) [H_2]}$$

### المثال السابع عشر

عند تشعيع مركب دايفلورو بنزين وجد أن نسبة ثابت الفلورة إلى بقية العمليات التي تحدث في الحالة المهيجة الأولى (First excited singlet state) تساوي 2:5. احسب Fluorescence lifetime (وقت زمن حياة الفلورة) لهذا المركب إذا علمت أن معدل السقوط الإشعاعي Mean radiative lifetime يساوي  $1 \times 10^{-8}$  sec وكذلك احسب  $\phi_F$  لهذا المركب .

### الحل

$$\tau = \frac{1}{\sum K_i} = \frac{1}{K_f + K_{isc} + K_{ict**}}$$

$$\sum K_i = 1/\tau = \frac{1}{1 \times 10^{-8} \text{ sec}} = 10^8 \text{ sec.}$$

$$\tau_o = \frac{2}{5} \times 10^8 = 0.4 \times 10^8 \text{ sec.}$$

وبما أن :

$$\phi_f \tau_o = \tau$$

وعندئذ نحصل على :

$$\phi = \frac{\tau}{\tau_o} = \frac{1 \times 10^8}{0.4 \times 10^8} = \frac{1}{0.4} = 2.5$$

## المثال الثامن عشر

إذا علمت أن إضافة ضغط معين من غاز الإيثيلين  $C_2H_4$  يؤدي إلى اختزال الفلورة لمركب عضوي إلى ربع مقدارها الأصلي، وإذا كان ثابت سرعة إطفاء الفلورة إلى المركب العضوي من قبل غاز الميثان  $K_F$  يساوي  $10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm sec}^{-1}$ .

وأن  $K_q = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

أ - أوجد  $\phi_F$  إلى المركب العضوي وكذلك استتبط قيمة  $F_0$ .

ب- احسب  $[Q]$  تركيز المادة المطفأة إذا علمت أن  $\tau = 10^{-8} \text{ sec}$

## الحل

$$\tau_o = 1/ K_F = 10^{-7} \text{ sec.}$$

$$\phi_F \tau_o = \tau$$

$$\phi_F = \tau / \tau_o = \frac{10^{-8}}{10^{-7}} = 0.1$$

كذلك :

$$\frac{\phi_F^o}{\phi_F} = \frac{\frac{I_{Eo}}{I_a}}{\frac{I_E}{I_a}} = \frac{I_{Eo}}{I_E} = 4/1$$

لذا فإن :

$$\phi_{F o} = 4 \phi_F$$

$$\phi_F^o = 4 \times 0.1 = 0.4$$

ويمكن إيجاد قيمة  $[Q]$  كما يلي :

$$\frac{0.4}{0.1} = 1 + 10^7 \tau [Q]$$

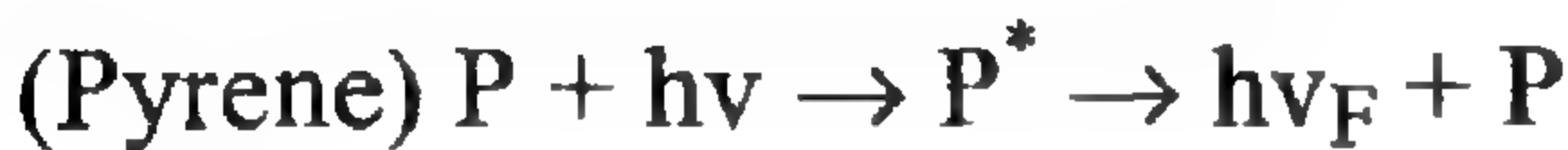
$$4=1+10^7 \times \tau [Q] \quad 3=10^7 \times 10^{-8} [Q] \quad [Q]=30 \text{ TORR}$$

## المثال التاسع عشر

لماذا تؤدي زيادة التركيز إلى زيادة حاصل الكم إلى الفلورة في محلول البايرين (Pyrene) . اشرح كيفية ذلك مع مخطط توضيحي.

### الحل

إن زيادة التركيز في مركب البايرين يؤدي إلى زيادة تكوين الإيكسايمر والذي بدوره يعطي فلورة بالإضافة إلى الفلورة الناتجة من البايرين في الأصل، ولهذا فإن حاصل الجمع بين الفلورة الناتجة من الحالتين تكون أكبر من الفلورة الناتجة من المركب الأصلي كما هو مبين أدناه.



الفلورة من البايرين:



الإيكسايمر

الفلورة من الإيكسايمر

ولهذا فإن الفلورة الناتجة تساوي:

$$\phi_F = \phi_F \text{ Pyrene} + \phi_F \text{ excimer}$$

## المثال العشرون

من المعروف أن انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  غير مسموح به (Forbidden) مقارنة بالانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  والذي يحدث بسهولة، اشرح العبارة في مثال توضيحي واذكر السبب.



## الحل

إن انتقال  $\pi^* \rightarrow n$  هو غير مسموح به بسبب تعارضه مع علاقة قوانين الاختيار (Selection rules) وذلك يمكن تعليل عدم حدوثه بأنه Overlap forbidden ؛ لأن الانتقال يحدث بين الأوربتالين الذين يكونان متعامدين مما يؤدي إلى الحصول على المقدار صفر من حاصل ضرب دالة الموجة لكلا الأوربتالين.

أما في حالة الانتقال  $\pi^* \rightarrow n$  فإن الأوربتالين سيكونان في المستوى نفسه ولا نحصل على تعامد الموجة لكليهما وبهذا فإن الانتقال ممكن طبقاً للعلاقة التالية:

$$\text{لتعامد } \psi_1, \psi_2 : \int \psi_1 M \psi_2 d\tau = 0, \pi^* \rightarrow n$$

أما :

$$\int \psi_1 M \psi_2 d\tau \neq 0, \pi^* \rightarrow n \text{ لأنه يكون في المستوى نفسه.}$$

\* \* \*



## الباب السابع

### أسئلة عامة في الكيمياء الضوئية

- (1) لوح من زجاج البايركس سمكه (2) ملم تسمح لمروور 10% من الإشعاع الساقط الذي يبلغ طول موجته 300 nm. النسبة المئوية لامتصاص الضوء نفسه (بنفس الطول الموجي) من قبل لوح من الزجاج بسمك (1) ملم.
- (2) خلية تفاعل بطول معين تحتوي على الأسيتون، بالحالة الغازية، تحت ضغط 100 ملم (تور) تسمح لمروور 25.1% من الضوء الساقط عليها والذي يبلغ طول موجته 265 nm. افترض أن قانون بير ينطلق على هذه الحالة. احسب الضغط اللازم من الأسيتون لكي يمتص 98% من الضوء الساقط باستخدام الخلية نفسها بدرجة الحرارة نفسها.
- (3) احسب طاقة الإينشتاين لضوء طول موجته (أ) 600 nm و (ب) 250 nm.
- (4) احسب عدد الفوتونات الممتصة من ضوء ساقط طول موجته 435.8 nm وذلك بعد مرور 8 ساعات من الإشعاع إذا علمت أن شدة الضوء  $1.4 \times 10^{-3}$  جول / ثا وأن النظام يمتص 90% من الضوء المار من خلاله.
- (5) لاحظ أن أعلى الأجزاء الاهتزازية شدة، في طيف الامتصاص

لجزيئة، هو للانتقال  $(0 \rightarrow 0)$ . اشرح هذه الظاهرة بدلالة قاعدة فرانك - كوندن.

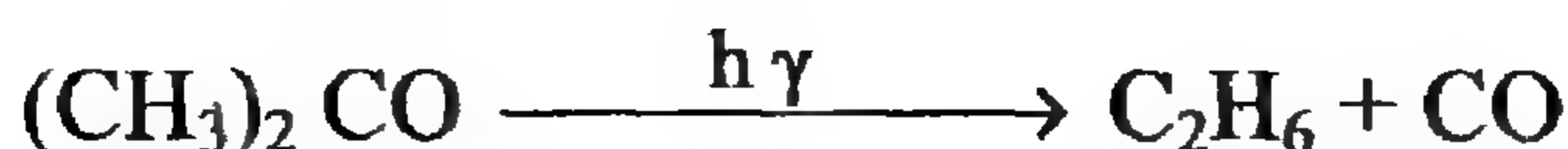
(6) خلية تحليل ضوئي اسطوانية الشكل، طولها 15 سم تحتوي على غاز الكلايوكزال  $(\text{HCO})_2$  تحت ضغط 132 تور ودرجة حرارة 155 م. أُمِرر خلال الخلية ضوء طول موجته 313 nm. إذا علمت أن شدة الضوء الساقط على الشباك الأمامي للخلية هو  $7.14 \times 10^{14}$  فوتون/ثا، وأن معامل الإطفاء المولاري لكلايوكزال في درجة 155 م والطول الموجي 313 nm هو 9.79 لتر/مول-سم. وأظهرت التحاليل أنه بعد مرور 90 دقيقة على الإشعاع تكون 0.144 ميللترًا من غاز أحادي أوكسيد الكربون (CO) محسوبًا في الظروف القياسية. احسب منتج كم (CO) و  $\text{CO}$ .

(7) وجد أنه عند تشعيع بروباند هايد  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO})$  باستخدام ضوء طول موجته 302 nm وتحت ضغط 200 تور وفي درجة حرارة 30 م يكون منتج كم تكون أحادي أوكسيد الكربون هو 0.54. فإذا علمت أن شدة الضوء الساقط هي  $1.5 \times 10^{-3}$  جول/ثا، احسب سرعة تكون (CO). ما هي شدة الضوء بوحدة الإينشتاين / ثا ؟

(8) أجريت دراسة التحلل الضوئي لغاز (HI) باستخدام ضوء طول موجته 253.7 nm فوجد أن امتصاص  $3.07 \times 10^2$  جول من الطاقة يؤدي إلى تفكك  $1.3 \times 10^{-3}$  مول من الغاز. احسب منتج كم التفاعل التالي :

$$2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$$

(9) التحلل الضوئي للأسيون في الحالة الغازية، باستخدام ضوء مونوكروماتي طول موجته 313 nm أدى إلى تكون (CO) و  $(\text{C}_2\text{H}_6)$ . احسب المعادلة التالية :



فإذا علمت أن حجم خلية التفاعل هو 60.3 سنتيمترًا مكعبًا والضغط الابتدائي للمواد المتفاعلة 760 تور عند درجة حرارة 56 م وكانت شدة (طاقة) الضوء الساقط هي  $8.52 \times 10^3$  جول/ثا. بعد مرور 2300 ثانية من التشعيع وجد أن ضغط خليط التفاعل ازداد إلى 790.4 تور. احسب من هذه المعلومات منتج كم التفاعل.

(10) وعاء حجمه 100 سنتيمترًا مكعبًا يحتوي على  $(\text{H}_2)$  و  $(\text{Cl}_2)$  سلط عليه ضوء طول موجته 400 nm. أظهرت القياسات بأن  $11 \times 10^{-7}$  جول/ثا من الطاقة قد امتصت من قبل الكلور. وخلال دقيقة واحدة من التشعيع انخفض الضغط الجزئي للكلور من 205 وإلى 156 تور (الضغط مصحح إلى درجة الصفر المئوية). احسب من هذه المعلومات منتج الكم للتفاعل.

(11) عرض بخار الأسييتون لضوء طول موجته 300 nm فوجد أن منتج كم التفاعل الضوئي



هو 0.2. احسب عدد مولات أحادي أوكسيد الكربون المتكونة في الثانية، إذا علمت أن شدة الضوء الممتص هي  $10^{-2}$  جول/ثا.

(12) بعد تعرض اكتينومتر أوكزالات اليورانيل لمدة (10) دقائق لضوء طول موجته 435 nm وجد أن حامض الأوكزاليك المتفكك يكافي 4 سنتيمترًا مكعبًا من محلول 0.002 مولاري من  $\text{KMnO}_4$ . إذا علمت أن منتج كم الأكتينومتر عند هذا الطول الموجي من الضوء



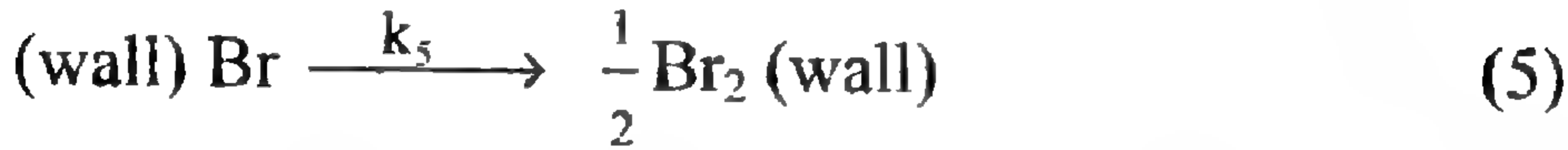
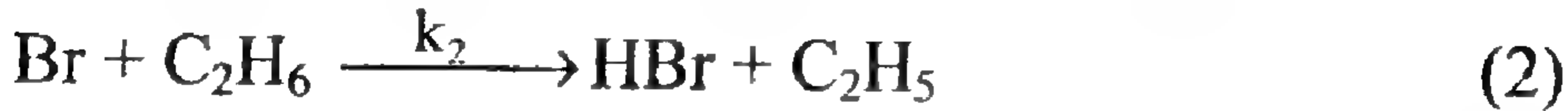
هو 0.57. احسب (أ) عدد الجولات الممتصة بالثانية و (ب) عدد

الفوتونات الممتصة بالثانية إذا كان التفاعل الكيميائي للتسحيح هو



(13) اقترحت الميكانيكية التالية لغرض تفسير تكوين  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  في

المراحل الأولى للتفاعل الكيميائي الضوئي بين  $\text{Br}_2$  و  $\text{C}_2\text{H}_6$



(أ) اشتق معادلة السرعة لتكون  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  بدلالة ثوابت السرعة.. إلخ

على افتراض أن التفاعل (4) بمثابة خطوة إنهاء التفاعل [أي لا وجود للتفاعل (5)].

(ب) اشتق معادلة السرعة لتكون  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  على فرض أن خطوة

إنهاء التفاعل هي التفاعل (5) [أي لا وجود للتفاعل (4)].

(ج) إذا علمت أن سرعة تكون  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  في الضغوط الواطئة

للمواد المتفاعلة، وعند شدة ضوء واطئة تتناسب مع  $I_a$ ، أما في

الضغوط العالية وعند شدة الضوء العالية فإنها تتناسب مع  $I_a^{\frac{1}{2}}$ . هل

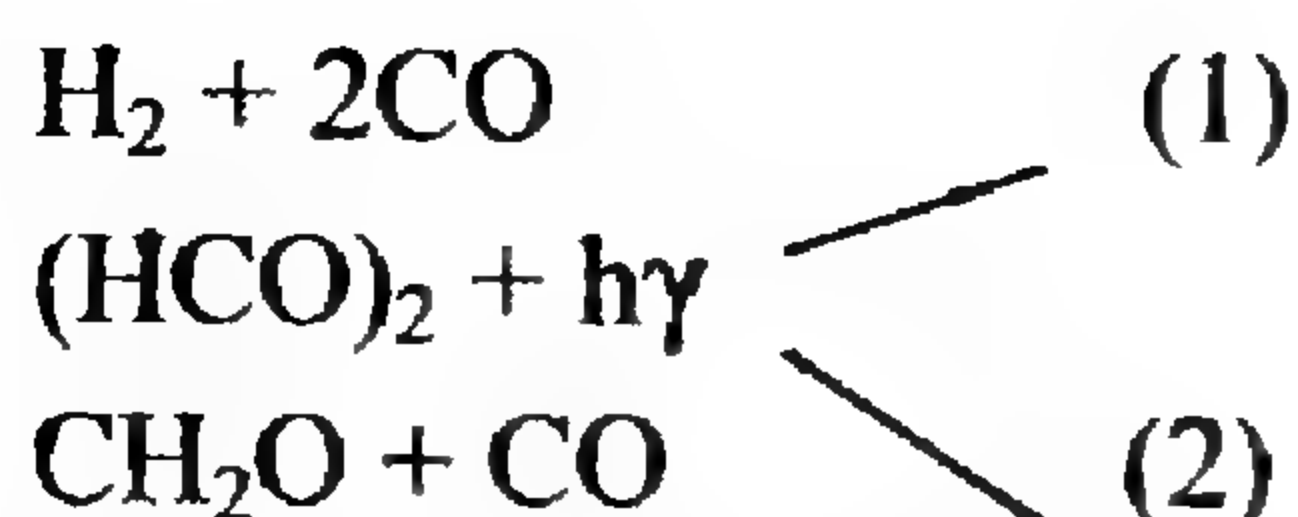
تتفق هذه الحقائق مع معادلتَي السرعة والمستحصلتين في (أ) و (ب) وفي

ضوء الافتراضات التي تتعلق بها؟

(14) الميكانيكية التالية، والتي تشمل على العمليتين الأوليين، فقد اقترحت

للتحلل الضوئي للكلابوكز الـ (glyoxal)،  $(\text{HCO})_2$ ، باستخدام

طول موجته 313 nm.



بين أن معادلة السرعة التالية تتفق مع الميكانيكية المقدمة المبينة أعلاه.

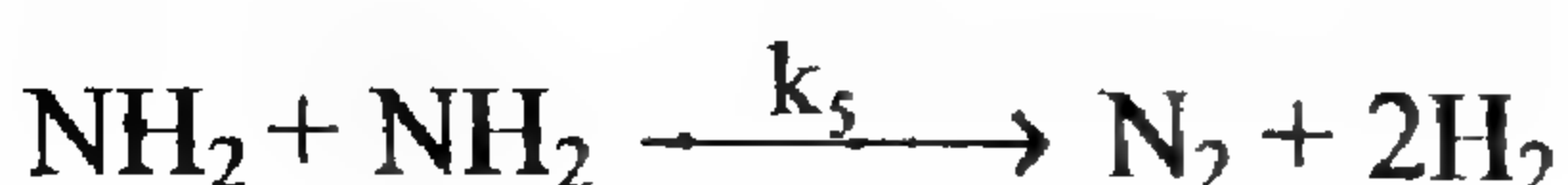
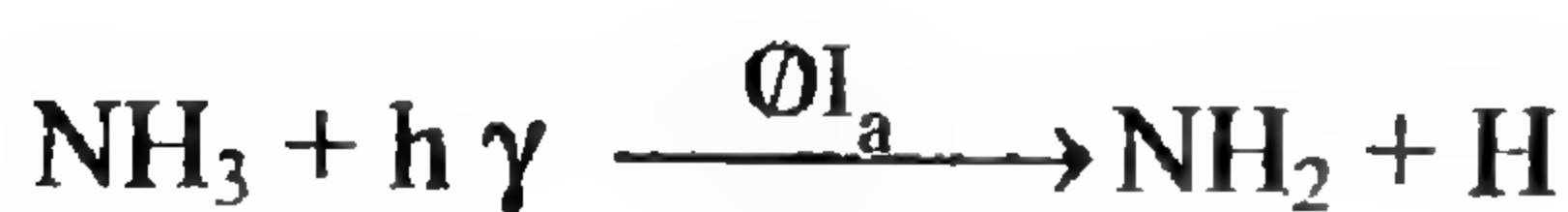
$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = I_0 (1 - 10^{-E_{cx}}) (2\phi_1 + \phi_2)$$

حيث  $I_0$  شدة الضوء الساقط،  $(E)$  معامل الإطفاء المولاري (c) التركيز المولاري للمادة  $(\text{CHO})_2$ ،  $(x)$  طول الخلية بالسنتيمتر التي يمر خلالها الضوء و  $\phi_1$  و  $\phi_2$  هما منتوجا الكم للعمليات الأولى (1) و (2) على التوالي.

(15) وجد أن التحلل الضوئي للأمونيا يجري كما يلي:



ومنتوج كم التفاعل هو 0.25 بالنسبة لضغوط الأمونيا التي تبلغ حوالي 500 تور. وقد أدت الدراسات التي أجريت على هذا التفاعل إلى اقتراح الميكانيكية التالية:



حيث H ، NH<sub>2</sub> و N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> تعتبر فصائل فعالة.

استنادًا على الميكانيكية السابقة اشتق معادلة السرعة  $\left(\frac{d[N_2]}{dt}\right)$

ومنتوج كم التفاعل.

(16) في عملية إحلال البروم في مركب عضوي (Bromination)

باستعمال شعاع ضوئي ذي طول موجي يساوي 435.8 nm وجد أن الشعاع الذي شدته 14000 erg/sec قد خفض تركيز البروم المستعمل بمقدار 0.6milimole من سائل البروم خلال فترة إشعاع قدرها 1100 sec فإذا علمت أن المحلول يمتص 80% من الشعاع. احسب حاصل الكم (Quantum yield) إلى عملية إحلال البروم.

(17) في التفاعل الكيميائي الضوئي التالي :



وجد أن امتصاص  $3.0 \times 10^{-7}$  erg من الشعاع الضوئي يؤدي إلى تجزؤ  $1.3 \times 10^{-3}$  mole من مركب HI. احسب حاصل الكونتم لتجزؤ HI.

(18) في إحدى المنتوجات الزراعية، وجد أن الإيكر الواحد من الأرض

يعطي (2 طن) من المحصول في السنة الواحدة مع حرارة احتراق تساوي 4000 cal/g ما هو جزء الطاقة الشمسية الحرارية المخزونة سنويًا في هذا المحصول إذا علمت أن الطاقة الشمسية الحرارية تساوي 1000 cal/min وأن الشمس تشع حوالي 500 min/day في المعدل ؟ الإيكر الواحد يساوي 43650 ft<sup>2</sup>   
الطن الواحد = 907000 جرام.

(19) إناء مغلق يحتوي على 100 ml من خليط الغازين  $H_2$ ,  $Cl_2$  سلط شعاع ذو طول موجي قدره 400 nm على هذا الخليط وبعد عملية تشعيعية، وجد أن (11 ergs) من الطاقة الضوئية قد امتصت من قبل غاز الكلور لكل ثانية واحدة خلال إشعاع هذا الخليط لمدة دقيقة واحدة، كذلك وجد أن الضغط الجزيئي لغاز الكلور قد انخفض من 205 nm إلى 156 nm من الزئبق. احسب حاصل الكم لهذا التفاعل.

(20) بتجزؤ غاز الأمونيا بواسطة تشعيعية بضوء ذي طول موجي 200 nm ويبلغ حاصل كميته (Quantum Yield) له 0.14 molecule/photon.

أ- احسب عدد السرعات (cal) من الضوء اللازم لتجزئة (1gm) من غاز الأمونيا.

ب- فسر كون حاصل الكم منخفضاً نسبياً.

(21) يتجزأ مركب  $CH_3I$  عند تشعيه بضوء ذات طول موجي قدره 1253.7 nm ويحصل نتيجة التجزؤ جذر حر من (I) وآخر من ( $CH_3$ ) فإذا فرضنا أن الطاقة اللازمة لكسر الرابطة C-I تساوي 50 K Cal/Mole. احسب الطاقة الحركية لكل من الجذرين إذا علمت أن كلا الجذرين قد يتجزأ كحالة مستقرة.

(22) خلية امتصاص تحتوي على 20 سم<sup>2</sup> من 0.05M من حامض الأوكزاليك وفيها 0.01 M من محلول كبريتات اليورانيل (Uranyl Sulphate) بعد مرور ساعتين من الشعاع بضوء ذي طول موجي قدره 350 nm وجد أن الحامض المتبقي يحتاج إلى (34 ml) من محلول برمنجنات  $KMnO_4$  في الوقت

الذي يحتاج للمحلول غير المشع من الحامض إلى (40 ml) من محلول البرمنجنات  $K MnO_4$  فإذا علمت أن حجم خلية الامتصاص هو 20 ml. احسب عدد الأرج (ergs) الممتصة لكل ثانية في هذه التجربة.

(23) عند تعرض مركب الأرجستيرون بالأشعة فوق البنفسجية تحت 310 nm من الطاقة الضوئية فإن فيتامين O يكون الناتج لهذا التشعيع بنسبة جزيئة واحدة منه لكل فوتون ممتص. احسب عدد الفوتونات الناتجة من امتصاص 750 ergs من الطاقة الشمسية ذات الطول الموجي 265 nm.

(24) عندما يمر شعاع نو طول موجي قدره  $(\lambda)$  خلال خلية امتصاص طولها (5.0 cm) وتحتوي على محلول (0.1 M) من مادة ممتصة في محلول لا يمتص وجد أن 23% من الضوء الساقط من قبل هذه المادة. احسب معامل الامتصاص المولارية.

(25) إن امتصاص الأسيتون إلى (UV) يؤدي إلى تجزؤ الأسيتون كما يلي:  $(CH_3)_2 CO + hv \rightarrow C_2H_6 + CO$  وأن حاصل الكم لهذا التفاعل يساوي 0.2 وجد أن عينة من الأسيتون تمتص طاقة ضوئية ذات طول موجي 280 nm بمعدل سرعة (rate) قدره 7.5  $\times 10^4 \text{ erg sec}^{-1}$ . احسب سرعة تكوين (CO).

(26) وجد أن الإضافة ضغط معين من غاز البيوتين، أدى إلى انخفاض شدة الفلورة الناتجة من البنزين، ضع ميكانيكية التفاعل وأثبت بواسطة اشتقاق مناسب أن :

$$\text{عندما يكون } [Q] = \text{تركيز أو ضغط البيوتين فإن } [Q] \propto \frac{\phi F}{\phi F^0}$$



(27) عند تشعيع محلول النفثالين بشعاع ضوئي ذي طول موجي قدره 280 nm وجد أن الإيكسايمر قد يتكون نتيجة امتصاص الطاقة الضوئية، ضع ميكانيكية لتكوين هذا الإيكسايمر وكذلك ضع اشتقاقاً يبرهن العلاقة التالية:

$$\frac{\phi_{FM}}{\phi_{EX}} \propto [A] :$$

عندما يكون  $\phi_{FM}$  = فلورة النفثالين.

$\phi_{FEM}$  = فلورة الإيكسايمر الناتج من النفثالين.

$[A]$  = تركيز النفثالين في المحلول

(28) الشعاع الناتج من العناصر يكون على شكل خطوط حادة بينما الشعاع الناتج من الجزيئات ذات الذرات المتعددة يكون على شكل طيف محدد بطاقة معينة. اشرح معنى العبارة السالفة مع ذكر الأمثلة إن أمكن.

(29) أوجد تفسيراً واضحاً لزيادة الفلورة مع زيادة درجة حرارة المحاليل لبعض المركبات العضوية ثم ضع ميكانيكية مناسبة لشرح جواب هذا السؤال .

(30) عند امتصاص مركب عضوي لطاقة ضوئية فإن الجزيئات تنتقل من الحالة المستقرة (Ground State) إلى الحالة المهيجة (Excited State) ويكون احتمال الانتقال بالمعادلة التالية :

$$m = \int \psi_1 \psi_2 d\tau$$

حيث إن مقدار  $m$  تمثل عزم الانتقال المتكامل Transition moment integral ولا يساوي صفراً عند حدوث الانتقال وعند

عدم حدوث الانتقال فإنه ربما يؤدي إلى :

أ - ممانعة اللف (البرم) Spin Forbidden.

ب - ممانعة التناظر (Symmetry Forbidden).

إشرح هذين السببين وبين الأبعاد لكل منهما .

(31) استعمل علاقة لامبرت بير (Beer – Lambert) الممثلة

بالعلاقة  $A = E Cl$  حيث إن  $A$  يرمز إلى الامتصاص أو الكثافة

الضوئية Optical . من هذه العلاقة ضع اشتقاق مناسب لكي

تبرهن أن:

$$I_F = I_0 (1 - 10^{-ECI}) \phi_F$$

$$IF = \text{شدة الفلورة} \quad \phi_F = \text{حاصل الكم إلى الفلورة}$$

(32) في  $A \rightarrow B$  إذا أجري التفاعل الضوئي السابق في خلية

تفاعل يبلغ طول مسارها الضوئي 10 cm وفيها ضغط

قدره 100 TORR فإذا شمع هذا التركيز لمدة

(10 Sec) بضوء ذي طول موجي قدره 254 nm وله شدة

قدرها  $10^{15}$  quanta/sec من التحليل وجد أن المركب

(B) له تركيز قدره  $3.8 \times 10^{-8}$  mol وأن معامل

الامتصاص  $E$  إلى المركب (A) في الطول

الموجي 254 nm يساوي  $0.17 \text{ mol}^{-1} \text{ L.cm}^{-1}$  . احسب

حاصل الكم لهذا التفاعل، ثم وضح ماذا تعني قيمة

حاصل الكم نسبة إلى هذا التفاعل.

(33) في التفاعل الكيميائي التالي وحسب ميكانيكية:

$S_0 + h\nu$		$S^1$	$I_a$
$S^1$	$\xrightarrow{k_1}$	$S_0 + h\nu_F$	$K_1 [1s]$
$S^1$	$\xrightarrow{k_2}$	$S_0 + \text{heat}$	$K_2 [1s]$
$S^1$	$\xrightarrow{k_3}$	$I_T$	$K_3 [1s]$
$I_s + Q$	$\xrightarrow{k_4}$	$S_0 + Q^*$	$K_4 [1s] [Q]$

إن إطفاء الفلورة من وجود المركب [Q] يمكن تبيان تأثيره في العلاقة التالية:

$$\frac{\phi_{F^0}}{\phi_F} = 1 + \frac{K_4[Q]}{K_1 + K_2 + K_3} \quad (1)$$

أ - برهن بواسطة وضع اشتقاق مناسب العلاقة (1) إذا علمت أن:

$$Q_{FO} = \text{حاصل الكم إلى الفلورة عند تركيز } [Q] = \text{صفر.}$$

$$\phi_F = \text{حاصل الكم إلى الفلورة عند تركيز } [Q] = [Q].$$

ب - احسب ثابت سرعة التفاعل  $K_4$  في المثال المبين أعلاه عند إطفاء الفلورة من القيم المعطاه في إحدى التجارب، إذا علمت أن:

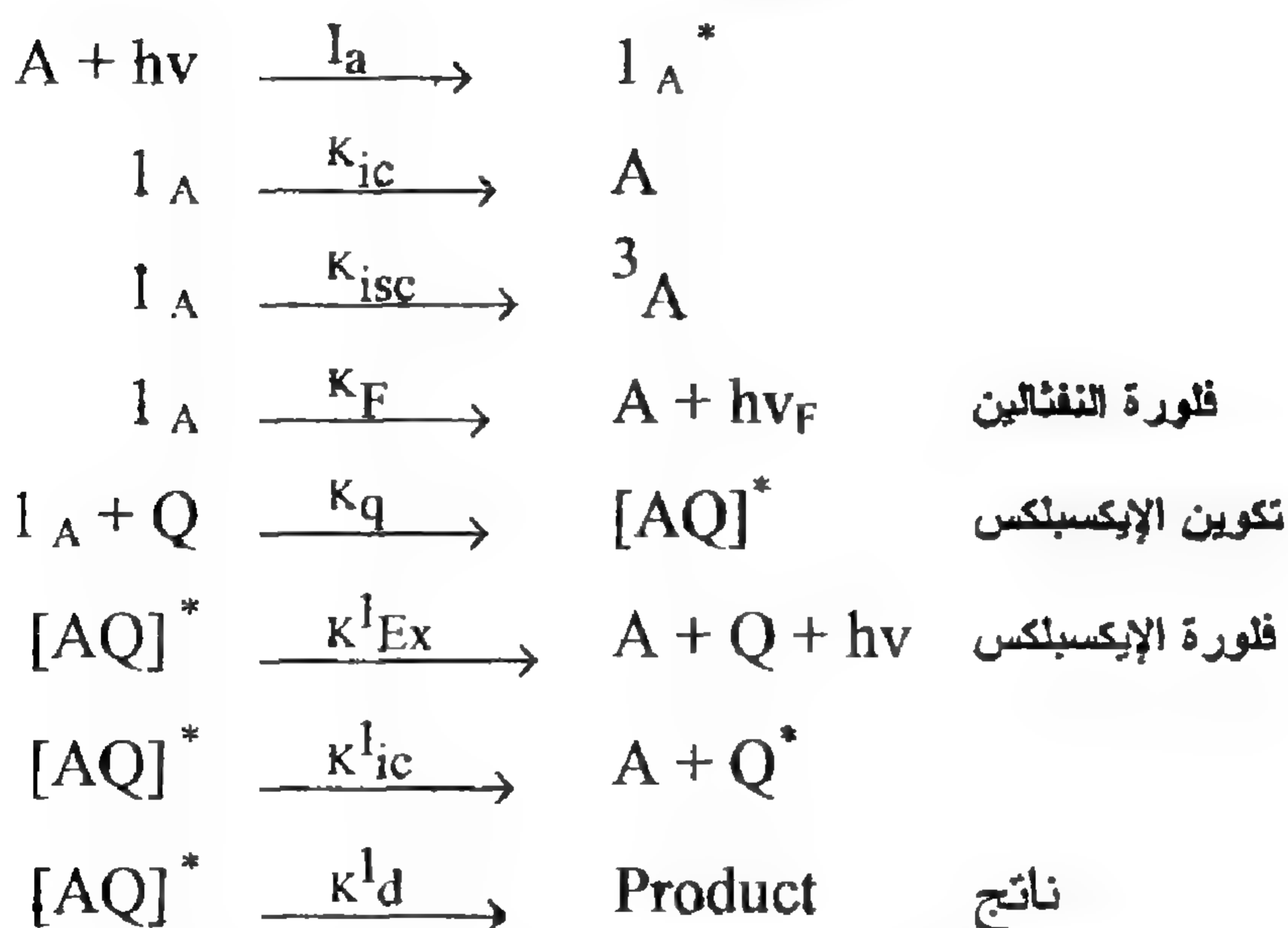
$$\tau = \frac{1}{K_1 + K_2 + K_3} = 5.5 \times 10^{-9} \text{ sec.}$$

وكذلك فإن قيم  $\phi_F^0 / \phi_F$  تتغير طبقاً لتغير ضغط المركب [Q] كما هو مبين أدناه :

[Q]	$\phi_F^0 / \phi_F$
0.01	1.32
0.032	2.02
0.067	3.14

(34) عند تشعيع خليط من مركب Pyrrole (البايروول) ومركب النفثالين في مذيب السايكلوهكسان (Cyclohexane) سبب تكوين Exciplex (الإكسبلكس) وكذلك إعطاؤه فلورة الإكسبلكس بالإضافة إلى فلورة النفثالين ويمكن التعبير عن هذا الاستنتاج من الميكانيكية التالية للتفاعل الضوئي.

إذا اعتبرنا (A) تمثل تركيز النفثالين، [A Q] تركيز الإكسبلكس المتكون من التأثير الضوئي :



من هذه الميكانيكية ضع اشتقاقاً مناسباً يبرهن على أن حاصل الكم للتشعيع الصادر من هذه التجربة يكون مساوياً إلى :

$$\Phi_{\text{Emission}} = \frac{1}{K_d + K_{iE}^1 + K_{ex}^1} \times \frac{1}{\sum K_i + K_q[Q]}$$

(35) أ - ما هي العوامل التي تؤثر على الانتقال من الحالة المستقرة إلى الحالة المهيجة ؟

الحالة المثارة → الحالة المستقرة

ب- ليس من الضروري تطبيق حزمة  $0 - 0$  من طيف الامتصاص وطيف الإشعاع بسبب تأثير المذيب، اشرح مع المخطط .

ج - ما هو تأثير Spin-Orbit Coupling على الانتقال من الحالة المستقرة إلى الحالة المهيجة (أزواج البرم - المدار).

د - ما هي الخواص التي تصنف بها كلاً من :

- المادة المطفأة Quencher .

- المذيب .

هـ- في بعض الحالات نحصل على طيف الامتصاص لبعض المركبات بالرغم من قسوة ثنائي القطب الكهربائي Electric dipole strength يساوي صفراً. لماذا ؟

$$m = \int \phi_1 M \phi_2 \quad d\tau = 0$$

و - ما هي العوامل التي تعمل على تكوين تأثير التشويش (Perturbation Effect).

ز - لماذا يكون الانتقال لجزيئة في حالة إلكترون واحد من حالة مستقرة إلى حالة مهيجة غير مسموح بها ؟

ي - ما هو تأثير (I.P) جهد التأين و (EA) الألفة الإلكترونية في عملية إطفاء الفلورة لبعض المركبات العضوية في المحاليل ؟



خ - ما هو تأثير وجود غاز الأوكسجين وما هي الطرق اللازمة للتخلص من وجود غاز الأوكسجين المذاب ؟

ط - هل يعمل غاز الأوكسجين على إطفاء الحالة المهيجة الأحادية (Singlet Excited State) مثل ما يحدث لإطفاء الحالة الثلاثية المهيجة (Triplet Excited State) ولماذا؟

\* \* \*

## المصطلحات العلمية

Absorbed light	ضوء ممتص
Absorption coefficient	معامل الامتصاص
Absorption position	موقع الامتصاص
Absorption spectrum	طيف الامتصاص
Acceptor	الكاسب
Actinometer	أكتينوميتر
Anharmonic oscillator	مهتز غير توافقي
Antibonding orbital	أوربيتال مضاد للارتباط
Band spectrum	طيف بحزمة واحدة
Bond strength	قوة الرابطة
Continuous absorption	الامتصاص المستمر
Continuous absorption band	حزمة امتصاص مستمرة
Defects	تشوهات
Donor	واهب
Deactivation	إخمال
Electronically excited molecule	جزيئة مهيجة إلكترونياً
Einstein law of photochemical Equivalent	قانون أينشتاين للتكافؤ الكيميائي الضوئي
Excited	مهيج
Excited state	حالة مهيجة

Energy level	مستوى طاقة
Electronic Transition	انتقال إلكتروني
Electronic configuration	ترتيب إلكتروني
Electronic excited state	حالة إلكترونية مهيجة
Excitation Energy	طاقة تهيج
Energy Transfer	انتقال طاقة
Emulsion	مستحلب
Free Energy	طاقة حرة
Fluorescence	فلورة
Free radical	جذر حر
Flash photolysis	تحلل ضوئي وميض
Filter	مرشح
Ground state	حالة الأساس
Grating	حز
Harmonic oscillator	مهتز توافقي
Incident light	ضوء ساقط
Internuclear distance	المسافة بين نواتين
Intensity of light	شدة الضوء
Intensity of vibrational parts	شدة الأجزاء الاهتزازية
Internal conversion	تحول داخلي
Intersystem crossing	عبور بين المنظّمات أو الحالات
Initiation step	خطوة الشروع
Intramolecular process	عملية جزيئية داخلية

Life-time	فترة أو مدة عمر
Latent image	صورة غير مرئية كامنة
Monochromatic light	ضوء ذو طول موجي واحد (مونوكروماتي)
Molar absorption coefficient	معامل الامتصاص المولاري
Mechanism	ميكانيكية
Minimum	منخفض ، النهاية الدنيا
Non-spontaneous reactions	تفاعلات غير تلقائية
Norrish Type I-reaction	تفاعل نورش من النوع I-
Nuclear motion	حركة نووية
Photochemistry	كيمياء ضوئية
Photochemical	كيميائي ضوئي
Photochemical reaction	تفاعل كيميائي ضوئي
Photochemical process	عملية كيميائية ضوئية
Primary process	عملية أولية
Potential Energy Curves	منحنيات الطاقة الكامنة
Parabola	قطع مكافئ
Primary photochemical step	العملية الكيميائية الضوئية الأولية
Photophysical process	عملية فيزيائية ضوئية
Phosphorescence	فسفرة
Pyrex glass	زجاج بايركس
Photocell	خلية ضوئية
Photo multiplier	أنبوب ضوئي مضاعف
Propagation step	خطوة الانتشار

Pre-image speck	بقعة ممهدة للصورة
Photosynthesis	التركيب الضوئي
Photon	فوتون
Quantum	فوتون ، كونتم
Quantum yield	منتوج كم
Quenching	اخماد
Quencher	مخمّد
Quartz	زجاج الكوارتز
Restoring force	قوة الاسترجاع
Rotational level	مستوى دوران
Radiative process	عملية إشعاعية
Radiationless process	عملية غير إشعاعية
Reaction cell	خلية تفاعل
Radiometer	راديو متر
Rate law	قانون السرعة
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائي
Selectivity	انتقائية
Secondary process	عملية ثانوية
Spin Multiplicity	تعددية البرم
Singlet state	حالة أحادية
Sensitization	تحسس
Sensitizer	محسس
Spin	برم



Steady state	حالة الاطراد أو الرتبية
Spin angular momentum	العزم الزاوي للبرم
Stabilizer	عامل استقرارية
Sub-image	صورة جزئية
Transmitted light	ضوء خارج
Thermal reaction	تفاعل حراري
Triplet state	حالة ثلاثية
Thermostate	منظم حراري
Thermopile	ثرموپيل
Third body	جسم ثالث
Termination step	خطوة الانتهاء
Vibrational motion	حركة اهتزازية
Vibrational quantum number	عدد كم الاهتزاز
Vibrational frequency	تردد الاهتزاز
Vibrational level	مستوى اهتزاز
Vibrational Eigen function	الدوال الذاتية الاهتزازية
Vibrational transition	انتقال اهتزازي
Wave length	طول موجي
Wave number	عدد موجي
Zero-vibrational level	مستوى الاهتزاز صفر

\* \* \*



## الملاحق

### جدول (1)

وحدات النظام الدولي (SI)

الكمية	اسم الوحدة	الرمز
البعد	الكتلة	m
الكتلة	كيلوجرام	Kg
الزمن	ثانية	S
التيار الكهربائي	أمبير	A
درجة الحرارة	درجة كلفن	K
كمية المادة	مول	Mol
المساحة		$m^2$
الحجم	متر مكعب	$m^3$
الكثافة	كيلوجرام للمتر المكعب	$Kg\ m^{-3}$
السرعة	متر في الثانية	$Ms^{-1}$
السرعة الزاوية	راديان في الثانية	$rad\ s^{-1}$
التعجيل	متر لمربع الثانية	$Ms^{-2}$
القوة	نيوتن (N)	$N=Kg\ ms^{-2}=Jm^{-1}$
الضغط	نوبتن للمتر المربع	$Nm^{-2}$

**جدول (2)**  
**بعض الثوابت الفيزيائية**

الكمية	الرمز	القيمة حسب وحدات
سرعة الضوء	C	$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$
ثابت بلانك	h	$6.62620 \times 10^{-34} \text{ JS}$
عدد أفوجادرو	N	$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
كتلة الإلكترون عند السكون	m	$9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg}$
كتلة البروتون عند السكون	$m_p$	$1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$
ثابت فاراداي	P	$9.64867 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
نصف قطر بوهر	$a_o$	$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$
ثابت الغاز	R	$8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ثابت بولتزمان	k	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$
الضغط الجوي	1 atm	$101.325 \text{ Nm}^{-2}$

\* \* \*

**جدول (3)**  
قيم بعض الكميات الفيزيائية

الكمية	الاسم	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي
الضغط	الجو (atm)	$101.325 \text{ Nm}^{-2}$
	تور (mm Hg)	$133.322 \text{ Nm}^{-2}$
الطاقة	بار	$10^5 \text{ Nm}^{-2}$
	أرج	$10^{-7} \text{ J}$
	سعر (cal)	$4.1840 \text{ J}$
	إلكترون فولت (e V)	$0.16021 \times 10^{-18} \text{ Z}$
القدرة	قوة الحصان (hp)	$745.700 \text{ W}$
اللزوجة	بواز (η)	$10^{-1} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
عزم ثنائي القطب	ديباي	$3.338 \times 10^{-30} \text{ mC}$

\* \* \*



## جدول (4)

الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

البداية	الرمز	القيمة
تيرا	T	$10^{12}$
جيجا	G	$10^9$
ميغا	M	$10^6$
كيلو	k	$10^3$
دسي	d	$10^{-1}$
سنتي	c	$10^{-2}$
ميلي	m	$10^{-3}$
مايكرو	$\mu$	$10^{-6}$
نانو	n	$10^{-9}$
بيكو	p	$10^{-12}$

\* \* \*

## جدول (5)

### صفات بعض الأحماض والقواعد

الأحماض والقواعد	الصيغة	الوزن المكافئ	النسبة بالوزن	الكثافة	العيارية تقريباً
حمض الخليك	$\text{CH}_3\text{COOH}$	60.05	99.5	1.05	17.5
حمض الهيدروكلوريك	$\text{HCl}$	36.47	35	1.18	11.0
حمض الفلوريك	$\text{HF}$	21.01	46	1.15	26.5
حمض النيتريك	$\text{HNO}_3$	63.02	70-71	1.42	16.0
حمض الأكساليك	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63.03	—	—	—
حمض الكبريتيك	$\text{H}_2\text{SO}_4$	49.04	96	1.84	36
حمض البيروكلوريك	$\text{HClO}_4$	100.47	70	1.66	11.6
حمض الفوسفوريك	$\text{H}_3\text{PO}_4$	32.67	85	1.89	44
الأمونيا	$\text{NH}_3$	17.03	27	0.88	14.3
هيدروكسيد البوتاسيوم	$\text{KOH}$	56.11	—	—	—
هيدروكسيد الصوديوم	$\text{NaOH}$	40.01	—	—	—

\* \* \*

## جدول (6)

الرقم الأيروجيني للأحماض والقواعد عند تركيزات ثابتة

Reagent	Approximate pH
<b>Acids:</b>	
Hydrochloric acid N	0.1
Hydrochloric acid 0.1 N	1.1
Hydrochloric acid 0.01 N	2.0
Sulphuric acid N	0.3
Sulphuric 0.1 acid N	1.2
Sulphuric 0.01 acid N	2.1
Orthophosphoric acid 0.1 N	1.5
Oxalic acid 0.1 N	1.6
Citric acid 0.1 N	2.2
Tartaric acid 0.1 N	2.2
Formic acid 0.1 N	2.3
Acetic acid N	2.4
Acetic 0.1 acid N	2.9
Acetic 0.01 acid N	3.4
Boric acid 0.1 N	5.2
<b>Bases :</b>	
Sodium (or potassium) hydroxide N	14.0
Sodium hydroxide 0.1 N	13.0
Sodium hydroxide 0.01 N	12.0
Sodium carbonate 0.1 N	11.6
Ammonium hydroxide N	11.6
Ammonium hydroxide 0.1 N	11.1
Ammonium hydroxide 0.01 N	10.6
Borax 0.1 N	9.2
Sodium bicarbonate 0.1 N	8.4

## جدول (7)

قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Aluminum Hydroxide	Al (OH) <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-33}$
Barium carbonate	Ba CO <sub>3</sub>	$8.1 \times 10^{-9}$
Barium chromate	Ba CrO <sub>4</sub>	$2.4 \times 10^{-10}$
Barium fluoride	BaF <sub>2</sub>	$1.73 \times 10^{-6}$
Barium iodate	Ba (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	$6.5 \times 10^{-10}$
Barium oxalate	Ba C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	$1.2 \times 10^{-7}$
Barium sulphate	Ba SO <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-10}$
Cadmium oxalate	CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	$1.53 \times 10^{-8}$
Cadmium sulphide	CdS	$7.8 \times 10^{-27}$
Calcium carbonate	Ca CO <sub>3</sub>	$8.7 \times 10^{-9}$
Calcium fluoride	Ca F <sub>2</sub>	$3.45 \times 10^{-11}$
Calcium hydroxide	Ca (OH) <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-6}$
Calcium iodate	Ca (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	$6.44 \times 10^{-7}$
Calcium oxalate	Ca C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.57 \times 10^{-9}$
Calcium sulphate	Ca SO <sub>4</sub>	$3.24 \times 10^{-4}$
Cupric iodate	Cu (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$
Cupric sulphide	S	$8.5 \times 10^{-45}$
Cuprous iodide	Cu I	$5.06 \times 10^{-12}$
Cuprous sulphide	Cu <sub>2</sub> S	$2 \times 10^{-47}$
Cuprous thiocyanate	Cu SCN	$1.6 \times 10^{-11}$

تابع جدول (7)

قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Ferric hydroxide	$\text{Fe (OH)}_2$	$1.1 \times 10^{-36}$
Ferrous hydroxide	$\text{Fe (OH)}_2$	$1.64 \times 10^{-14}$
Ferric sulphide	$\text{Fe}_2\text{S}_3$	$4 \times 10^{-17}$
Lead bromide	$\text{Pb Br}_2$	$4.6 \times 10^{-6}$
Lead carbonate	$\text{Pb CO}_3$	$3.3 \times 10^{-14}$
Lead chloride	$\text{Pb Cl}_2$	$1.7 \times 10^{-5}$
Lead chromate	$\text{Pb CrO}_4$	$1.77 \times 10^{-14}$
Lead fluoride	$\text{Pb F}_2$	$3.7 \times 10^{-8}$
Lead iodate	$\text{Pb (IO}_3)_2$	$2.6 \times 10^{-13}$
Lead iodide	$\text{Pb I}_2$	$8.3 \times 10^{-9}$
Lead sulphate	$\text{Pb SO}_4$	$1.06 \times 10^{-8}$
Lead sulphide	$\text{Pb S}$	$8.4 \times 10^{-29}$
Magnesium ammonium phosphate	$\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$2.5 \times 10^{-15}$
Magnesium carbonate	$\text{Mg CO}_3$	$1.0 \times 10^{-5}$
Magnesium hydroxide	$\text{Mg (OH)}_2$	$1.2 \times 10^{-11}$
Magnesium oxalate	$\text{Mg C}_2\text{O}_4$	$8.57 \times 10^{-5}$
Mercuric sulphide	$\text{Hg S}$	$3 \times 10^{-53}$
Mercurous bromide	$\text{Hg}_2 \text{Br}_2$	$1.3 \times 10^{-22}$
Mercurous carbonate	$\text{Hg}_2 \text{CO}_3$	$9 \times 10^{-17}$
Mercurous chloride	$\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$	$1.1 \times 10^{-18}$
Mercurous iodide	$\text{Hg}_2 \text{I}_2$	$4 \times 10^{-29}$



تابع جدول (7)

قيم حاصل الإذابة لبعض المواد

Substance	Formula	Constant
Mercurous sulphide	$\text{Hg}_2 \text{S}$	$1 \times 10^{-45}$
Nickel sulphide	$\text{Ni S}$	$1.8 \times 10^{-21}$
Silver acetate	$\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$4 \times 10^{-5}$
Silver bromate	$\text{Ag Br O}_3$	$5.77 \times 10^{-5}$
Silver bromide	$\text{Ag Br}$	$7.7 \times 10^{-13}$
Silver carbonate	$\text{Ag}_2 \text{CO}_3$	$8.2 \times 10^{-12}$
Silver chlorite	$\text{Ag Cl}$	$1.56 \times 10^{-10}$
Silver chromate	$\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$	$9 \times 10^{-12}$
Silver cyanide	$\text{Ag [Ag (CN)}_2\text{]}$	$2.2 \times 10^{-12}$
Silver dichromate	$\text{Ag}_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$	$2 \times 10^{-7}$
Silver hydroxide	$\text{Ag OH}$	$1.52 \times 10^{-8}$
Silver iodate	$\text{Ag IO}_3$	$1.0 \times 10^{-8}$
Silver iodide	$\text{Ag I}$	$1.5 \times 10^{-16}$
Silver sulphide	$\text{Ag}_2 \text{S}$	$1.6 \times 10^{-49}$
Silver thiocyanate	$\text{Ag SCN}$	$1.16 \times 10^{-12}$
Strontium carbonate	$\text{Sr CO}_3$	$1.6 \times 10^{-9}$
Strontium fluoride	$\text{Sr F}_2$	$2.8 \times 10^{-9}$
Strontium oxalate	$\text{Sr C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.6 \times 10^{-8}$
Strontium sulphate	$\text{Sr SO}_4$	$3.81 \times 10^{-7}$
Zinc hydroxide	$\text{Zn (OH)}_2$	$1.8 \times 10^{-14}$
Zinc sulphide	$\text{Zn S}$	$1.1 \times 10^{-21}$

## جدول (8)

ثابت التأيين لبعض الأحماض والقواعد الضعيفة

Acid Base	Formula	Constant
Acetic	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1.75 \times 10^{-5}$
Benzoic	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	$6.3 \times 10^{-5}$
Boric	$\text{H}_2\text{BO}_3$	$6.4 \times 10^{-10} (\text{K}_1)$
Carbonic	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$3.8 \times 10^{-7} (\text{K}_1)$
Carbonic	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.4 \times 10^{-11} (\text{K}_2)$
Formic	$\text{HCHO}_2$	$1.77 \times 10^{-4}$
Hydrocyanic	$\text{HCN}$	$7.2 \times 10^{-10}$
Hydrogen sulphide	$\text{H}_2\text{S}$	$9.1 \times 10^{-8} (\text{K}_1)$
Hydrogen sulphide	$\text{H}_2\text{S}$	$1.2 \times 10^{-15} (\text{K}_2)$
Hypochlorous	$\text{HClO}$	$3.7 \times 10^{-8}$
Iodic	$\text{HIO}_3$	$2.0 \times 10^{-1}$
Nitrous	$\text{HNO}_2$	$4 \times 10^{-4}$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.5 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$6.1 \times 10^{-5} (\text{K}_2)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1.1 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$7.5 \times 10^{-8} (\text{K}_2)$
Phosphoric	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$4.8 \times 10^{-13} (\text{K}_5)$
Sulphuric	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2 \times 10^{-2} (\text{K}_2)$
Sulphurous	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2.0 \times 10^{-2} (\text{K}_1)$
Sulphurous	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$5.0 \times 10^{-6} (\text{K}_2)$
Ammonium hydroxide	$\text{NH}_3\text{OH}$	$1.8 \times 10^{-5}$
Aniline	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$	$4.6 \times 10^{-10}$
Ethylamine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2$	$5.6 \times 10^{-4}$
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$5 \times 10^{-4}$
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$1.5 \times 10^{-14}$

## المراجع

- 1- **الكيمياء الفيزيائية: ف - كيريف - الجزء الأول - دار مير للطباعة والنشر - 1980.**
- 2- **الكيمياء الفيزيائية: ف - كيريف - الجزء الثاني - دار مير للطباعة والنشر - 1980.**
- 3- **الكيمياء الفيزيائية: جوردن بارو - الدار الدولية للنشر والتوزيع عن دار ماكجرو هيل 1990.**
- 4- **الكيمياء الفيزيائية الحركية: د. محسن البيرماني وآخرون - جامعة بغداد 1984.**
- 5- **الكيمياء الفيزيائية: أ.د. علي عبد الحسين سعيد - جامعة البصرة 1980.**
- 6- **أسس الكيمياء الفيزيائية: أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2004.**
- 7- **أساسيات الكيمياء العامة: د. سمير المدني - النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود - 1993.**

- 8- **الكيمياء العامة**: فرين ريك، لونجو ترجمة على مروان وآخرون - منشورات مجمع اللغة العربية الأردني 1981.
- 9- **الكيمياء العامة**: د. رياض حجازي - ديوان المطبوعات الجامعية - الجزائر 1998.
- 10- **مبادئ الكيمياء العامة**: أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2004.
- 11- **الكيمياء العامة**: د. عادل جرار وآخرون - دار الضياء للنشر 1992.
- 12- **الكيمياء الكهربائية**: أ.د. جلال محمد صالح - جامعة دمشق 1977.
- 13- **الحرارة والديناميكا الحرارية**: مارك د. زيمانسكي - دار ماكجروهيل للنشر 1981.
- 14- **أسس الكيمياء التحليلية**: أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2005.
- 15- **الديناميك الكيميائي والكيمياء الضوئية**: أ.د. جلال محمد صالح - جامعة بغداد 1982.
- 16- **أسس الكيمياء غير العضوية**: أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع 2006.
- 17- **الأيونات في المحلول**: د. طارق عبد الكاظم - جامعة البصرة 1983.

18- أسس الكيمياء الغروية: أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية 2006.

19- أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية: أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية 2006.

20- أسس الكيمياء الكهربائية: أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبعة للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية 2006.

21- الكيمياء العامة: ن . غلينكا - دار مير للطباعة والنشر - الجزء الأول 1989.

22- الكيمياء العامة: ن . غلينكا - دار مير للطباعة والنشر - الجزء الثاني 1989.

23- أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامة: أ.د. محمد مجدي واصل - دار المعرفة 2006.

24- أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية: أ.د. محمد مجدي واصل - دار المعرفة 2006.

25- J.G. Calvert and J.N. Pitts, Jr., "Photochemistry", John Wiley and Sons, Inc., New York, 2006.

26- N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, 2005.



- 27– D.G. Neckers, "Mechanistic Organic Photochemistry", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1997.
- 28– H. Jaffe and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York, 1994.
- 29– J.N. Murrell, "The Theory of Electronic spectra of Organic Molecules", Methuen, London, 1993.
- 30– B. Balzani and V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, London, 1990.
- 31– R.O. Kan, "Organic Photochemistry", McGraw-Hill, New York, 2001.
- 32– W.J. Moore, "Physical Chemistry", 3rd ed., Prentice Hall. Inc., Englewood Cliffs, N.J., 2002.
- 33– S.H. Maron and J.B. Iando, "Fundamentals of physical chemistry", Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 2004.
- 34– F. Daniel, and R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 4<sup>th</sup> ed. John Wiley and Sons. Inc., New York, 1995.
- 35– G.M. Barrow, "Physical Chemistry", 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill, Inc., 1993.
- 36– D.R. Arnold et al., "Photochemistry An Inroduction", Academic Press. Inc., New York,, 1994.

- 37– P. Borrell, "Photochemistry A primer", Edward Arnold, London, 1993.
- 38– R. Hill and C.P. Whittingham, "Photosynthesis", Methuen and Co. Ltd., London, 1955.
- 39– S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed. Macmillan and Co. Ltd., London, 1960.
- 40– M. Kasha, "Ultraviolet radiation effects" in M. Burton, J.S. Kirby-Smith and J.L. Magee, Comparative Effects of Radiation. New York: Willey, 1960.
- 41– G. Websr, "Polarization of the fluorescence of solution". Reference J, Ch.8. 2001 .
- 42– K. Dorr, "Polarized light in spectroscopy and photochemistry". Reference T. 2000
- 43– E.J. Bowen, "Photochemistry of aromatic hydrocarbons in solutions". Reference W, 1, 1993,
- 44– B. Stevens, "Kinetics of photoperoxidation in solution". Ace. Client. Res., 6. 1993
- 45– V. Balzani and V. Carasati, Photochemistry of Coordination Compounds. New York: Academic Press, 2000.
- 46– W.L. Waltzer and R.G. Sutherland, "The photochemistry of transition metal coordination compounds-a survey", Chem. Soc. Rev., 1, 1992.
- 47– P. Grutch and C. Kutal, "Mechanistic inorganic photochemistry Part II-application of intermolecular energy transfer", 1. Chem. Edu., 53, 1996.

- 48– M. Wrighter, "Photochemistry of metal carbonyls", Chem. Rev., 14, 2002.
- 49– R.E. Bozak, Photochemistry of the metallocenes". Reference W, 8, 2004 , 227.
- 50– J.C. Burr, "Advances in photochemistry of nucleic acid derivatives". Reference W, 6, 2003, 193.
- 51– K.H. Grellmann. A.R. Watkins and A. Weller, "The electron transfer mechanism of fluorescence quenching in polar solvents", J. Phys. Chem., 76, 2006, 469, 3132.
- 52– W.O. Dauben, L. Salem and N.J. Tutio, "A classification of photochemical reactions". Ace. Chem. Res., 8, 2001, 1.
- 53– J.R. McNesby and H. Okabe, "Vacuura ultraviolet photochemistry". Reference W, 3, 1999, 157.
- 54– G. Quinkert, "Thermally reversible photoisomerization", Angew Chem. Int. Edit. 11, 1992, 1072.
- 55– C.M.O' Donnell and T.S. Spencer, "Some considerations of photochemical reactivity", J. Chem. Edu., 49, 2002, 822.
- 56– E.J. Bowen and J. Sahu, "The effect of temperature on fluorescence of solutions". Reference U, p.55.2003
- 57– C.H.J. Wells, introduction to Molecular Photochemistry. London: Chapman & Hall, 1992.

- 58— K.R.S. Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, New York: Wiley, 1999.
- 59— Q.E.C. Lim, Molecular Luminescence. New York: W.A. Benjamin, 1999.
- 60— J.M. Fitzgerald (ed.). Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis. New York: Marcel Dekker, 1991.
- 61— O.K. Radda and G.H. Dodd, "Luminescence in biochemistry". Reference L, Ch. 10.2001
- 62— E.I. Rabinowitch and Govindjee, Photosynthesis. New York: Wiley, 1998.
- 63— M. Calvin, "Photosynthesis as a resource for energy material", Ame. Scientist, 64, 1996, 270.

\* \* \*





## فهرس الموضوعات

الإهداء .....	4
المقدمة .....	5
الباب الأول : مبادئ الكيمياء الضوئية .....	9
الكيمياء الضوئية .....	9
القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية .....	14
أولاً : القانون الأول في الكيمياء الضوئية .....	14
ثانياً : القانون الثاني في الكيمياء الضوئية .....	14
العمليات الكيميائية الضوئية .....	15
أولاً : العمليات الأولية .....	15
ثانياً : العمليات الثانوية .....	15
منتوج الكم .....	15
الباب الثاني : منحنيات الطاقة الكامنة .....	21
الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك - كوندن .....	24
تعددية البرم .....	29
تبديد طاقة التهييج .....	31
1- التفاعل الكيميائي .....	31
2- انتقال الطاقة .....	31
3- العمليات الفيزيائية الضوئية .....	32

أ- العمليات الإشعاعية.....	32
ب- العمليات غير الإشعاعية.....	34
عمر الحالة المهيجة ومنتوج كم الفلورة ومنتوج كم الفسفرة.....	36
<b>الباب الثالث : الكيمياء الضوئية التجريبية.....</b>	<b>43</b>
قانون السرعة للتفاعلات الكيميائية الضوئية.....	49
التحسس الضوئي.....	55
<b>الباب الرابع : التفاعلات الكيميائية الضوئية لبعض المركبات.....</b>	<b>61</b>
1- تفكك يوديد الهيدروجين.....	61
2- الأمونيا.....	62
3- رباعي كاربونيل النيكل.....	62
4- أحادي أكسيد الكربون.....	63
5- إحلال ليجاند بآخر.....	64
6- الكيتونات.....	64
التصوير الفوتوغرافي.....	69
التركيب الضوئي.....	75
<b>الباب الخامس : مراجعة عامة للكيمياء الضوئية.....</b>	<b>77</b>
1- قوانين الكيمياء الضوئية.....	77
2- ناتج الكم.....	79
3- سرعة التفاعلات الضوئية.....	80
التفاعلات الكيميائية الضوئية الثانوية.....	82
التأثير الضوئي الكهربائي.....	82

83.....	امتصاص الأشعة الضوئية
88.....	الإشعاع الانتقالي من الحالة المثيجة
89.....	ميكانيكا الفلورة أنواعها ، احمادها
92.....	الدايمر ، الايكسايمر ، والأوكسييلكس
95.....	الباب السادس : أمثلة محلولة في الكيمياء الضوئية
117 .....	الباب السابع : أسئلة عامة في الكيمياء الضوئية
131 .....	المصطلحات
137 .....	الملاحق
147 .....	المراجع
155 .....	فهرس الموضوعات

\* \* \*

نَعِ بِحَمْدِ اللَّهِ وَعُونِهِ





## هذا الكتاب

إن التفاعلات الكيميائية الضوئية هي جميع التفاعلات التي تصل إليها الطاقة اللازمة لإجرائها أو إثارتها. فتدخل إلى وسط التفاعل على شكل اهتزازات كهربائية مغناطيسية كالضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية، أو نادرًا ما تستخدم الأشعة تحت الحمراء. وهذه التفاعلات يمكن أن تتحقق في الغازات أو السوائل أو الأجسام الصلبة على حد سواء.

والتفاعلات الكيميائية الضوئية متنوعة جدًا. كما أنها تختلف من حيث الطبيعة الكيميائية.

وما لا شك فيه أن المكتبة العربية تفتقد إلى هذا الموضوع - وهو الكيمياء الضوئية - وهذا ما شجعنا على القيام بهذا العمل بغية سدّ هذا العجز في المكتبة العربية.

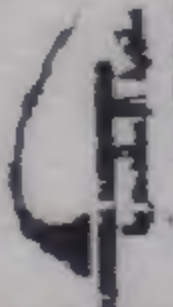
ونتمنى أن نكون قد وفقنا في وضع هذا العلم بمروية مُرضية. وأن ينتفع به الطلاب الدارسين له والباحثين والله ولي التوفيق.

الناشر

Bibliotheca Alexandrina



0681574



دار النشر للجامعات

ص.ب (١٣٠) محمد فريد القاهرة ١١٥١٨

تليفون: ٢٦٣٤٧٩٧٦ - ٢٦٣٢١٧٥٣ تليفاكس: ٢٦٤٤٠٠٩٤

E-mail: darannshr@link.net

